合成树脂及应用丛书

陈　平　王德中　编著

环氧树脂及其应用

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

合成树脂及应用丛书

- 聚酰胺树脂及其应用
- 甲基丙烯酸酯树脂及其应用
- ABS树脂及其应用
- 聚乙烯树脂及其应用
- 聚丙烯树脂及其应用
- 聚苯乙烯系列及其应用
- 有机硅树脂及其应用
- 不饱和聚酯及其应用
- 聚氨酯树脂及其应用
- 环氧树脂及其应用
- 酚醛树脂及其应用

ISBN 7-5025-5154-9

9 787502 551544 >

ISBN 7-5025-5154-9/TQ·1916 定价：32.00元

销售分类建议：化工／材料／高分子材料

合成树脂及应用丛书

环氧树脂及其应用

陈　平　王德中　编著

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心
·北　京·

（京）新登字 039 号

图书在版编目（CIP）数据

环氧树脂及其应用/陈平，王德中编著. —北京：化学工业出版社，2004.2
（合成树脂及应用丛书）
ISBN 7-5025-5154-9

Ⅰ.环… Ⅱ.①陈… ②王… Ⅲ.①环氧树脂-生产 ②环氧树脂-应用 Ⅳ.TQ323.5

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2004）第 005782 号

合成树脂及应用丛书
环氧树脂及其应用
陈 平 王德中 编著
责任编辑：周伟斌 邢 涛
文字编辑：谢蓉蓉
责任校对：李 林
封面设计：于 兵

*

化学工业出版社
材料科学与工程出版中心 出版发行
（北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029）
发行电话：（010）64982530
http://www.cip.com.cn

*

新华书店北京发行所经销
化学工业出版社印刷厂印刷
三河市宇新装订厂装订
开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 14 字数 336 千字
2004 年 2 月第 1 版 2004 年 2 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-5154-9/TQ·1916
定 价：32.00 元

版权所有 违者必究
该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

出版者的话

合成材料的发现、应用及推广，构成了人类的进步和文明。从20世纪50年代迅速发展起来的合成树脂是产量最高、需求量最大、应用面最广的合成材料，已成为继金属、水泥、木材之后的第四种支柱材料，在尖端技术、国防建设、国民经济和人民生活等领域发挥着重要作用。20世纪80年代以来，我国合成树脂和塑料制品的生产量以每年两位数的百分比增长，塑料制品的产量已超过2000万吨/年，合成树脂消费量也逐年提高，成为仅次于美国的世界第二大合成树脂消费国。但我国合成树脂在产品数量和质量、生产加工技术与装备、科研开发力度，特别是应用技术等方面都落后于发达国家。进入21世纪，科学技术发展势头更快，合成树脂和塑料行业的科研开发人员、技术工人、管理人员和应用领域的科研工作者，都迫切希望提高自己的专业知识水平，掌握更先进的专业技术，以跟上时代的步伐。

为满足广大读者的愿望，我社组织国内有关的专家、学者编写了《合成树脂及应用丛书》。该丛书各分册如下。

聚酰胺树脂及其应用　　有机硅树脂及其应用
甲基丙烯酸酯树脂及其应用　　不饱和树脂及其应用
ABS树脂及其应用　　聚氨酯及其应用
聚乙烯树脂及其应用　　环氧树脂及其应用
聚丙烯树脂及其应用　　酚醛树脂及其应用
聚苯乙烯系树脂及其应用

该丛书全面、系统地阐述了各种合成树脂的制造技术、结构性能、改性技术、成型工艺与设备、模具制造、产品质量检测及

应用技术等，对广大用户关注的各种合成树脂的性能与应用在写法上给予了高度重视。在内容取舍上既充分注意了成熟、稳定、可靠、先进的技术内容，又对有发展前途的前瞻性技术给予了充分的反映。内容上突出科学性、实用性、针对性和通用性是本套书追求的主要特色。

希望本丛书的出版对广大读者有所裨益，并对我国合成树脂工业的发展起到促进作用。

化学工业出版社

前　言

环氧树脂是一类具有良好粘接、耐腐蚀、电气绝缘、高强度等性能的热固性高分子合成材料。它已被广泛地应用于多种金属与非金属的粘接、耐腐蚀涂料、电气绝缘材料、玻璃钢/复合材料等的制造。它在电子、电气、机械制造、化工防腐、航空航天、船舶运输及其他许多工业领域中起到重要的作用，已成为各工业领域中不可缺少的基础材料。

环氧树脂的研究是从 20 世纪 30 年代开始的，1934 年德国的 Schlack 首先用胺化合物使含有大于一个环氧基的化合物聚合制得高分子聚合物，并由 I.G 染料公司作为德国的专利发表。因二次世界大战而未能在美国取得专利权。稍后，瑞士的 Pierre Castan 和美国的 S.O.Greelee 所发表的多项专利都揭示了双酚 A 和环氧氯丙烷经缩聚反应能制得液体聚环氧树脂，用有机多元胺和二元酸均可使其固化，并且具有优良的粘接性。这些研究成果促使了美国 De Voe-Raynolds 公司在 1947 年进行了第一次具有工业生产价值的环氧树脂制造。不久，瑞士的 Ciba 公司、美国的 Shell 以及 Dow Chemical 公司都开始了环氧树脂的工业化生产及应用开发工作。当时环氧树脂在金属材料的粘接和防腐涂料等应用方面已有了突破，于是环氧树脂作为一个行业蓬勃地发展起来了。

环氧树脂大规模生产和应用是从 1948 年以后开始的。由于它具有一系列优良的性能，所以在工业上发展很快，不仅产量迅速增加，而且新品种不断涌现。1960 年前后，相继出现了热塑性酚醛型环氧树脂、卤代环氧树脂、聚烯烃环氧树脂，以后又相

继出现了脂环族环氧树脂以及其他许多新型结构的环氧，如海茵环氧、酚酞环氧和含有聚芳杂环结构的环氧树脂。

我国环氧树脂应用研究开始于1956年，在沈阳和上海两地首先获得成功，1958年上海开始工业化生产，以后不仅产量迅速增加，而且新品种不断涌现。目前环氧树脂正朝着“高纯化、精细化、专用化、系列化、配套化、功能化”六个方向发展。

1997年由本人撰稿，化学工业出版社出版发行了《环氧树脂》一书，受到了全国广大科技工作者的欢迎，短短几年多次重印。但也时常听到同行们特别是企业界的同行们的呼声，希望在《环氧树脂》一书的基础上，扩写并充实应用方面的内容。

本书在保留了已有《环氧树脂》一书成功内容的基础上，对有关内容，特别是20世纪80年代以来关于环氧树脂最新的研究成果及其在工业领域中的应用作了较为详尽的论述。全书分为上下两篇，上篇是环氧树脂基础，包括环氧树脂、固化剂、促进剂的制造及基本性能，环氧树脂的分析，环氧树脂的固化反应，环氧树脂的改性及增韧，环氧树脂的转变与松弛，环氧树脂的加工流变学；下篇是环氧树脂的应用，包括环氧树脂在胶黏剂、浇铸、涂料、复合材料等方面的应用。

全书由陈平教授统稿。第1章至第7章由陈平教授主笔，第8章由刘胜平教授主笔。第9章至第12章由王德中教授主笔，第13、14章由陈平教授主笔。

由于环氧树脂内容广泛，发展迅速，新品种不断涌现，加之作者水平有限，书中缺点和不足在所难免，恳请广大读者不吝指正。

陈　平

2002年8月于大连理工大学

内 容 提 要

本书较为全面、系统地介绍了环氧树脂各方面的内容，包括环氧树脂、固化剂、促进剂的制造及基本性能，环氧树脂的分析，环氧树脂的固化反应，环氧树脂的改性及增韧，环氧树脂的转变与松弛，环氧树脂的加工流变学及环氧树脂在胶黏剂、浇铸、涂料、复合材料等方面的应用。内容丰富，既有理论深度，又具有较强的实用性。

本书可供从事环氧树脂科研、生产、应用领域的技术人员参考和阅读。

目　　录

上篇　环氧树脂基础

第 1 章　环氧树脂概论 …… 1
1.1　环氧树脂的定义 …… 1
1.2　环氧树脂的种类 …… 2
1.2.1　按化学结构分类 …… 2
1.2.2　按状态分类 …… 4
1.2.3　按制造方法分类 …… 5
第 2 章　环氧树脂的制造和基本性能 …… 6
2.1　双酚 A 型环氧树脂的合成 …… 6
2.1.1　双酚 A 型环氧树脂的生成反应 …… 6
2.1.2　制造方法 …… 6
2.2　脂环族环氧树脂的合成 …… 10
2.3　环氧树脂的基本性能 …… 14
2.3.1　双酚 A 型环氧树脂 …… 14
2.3.2　双酚 F 型环氧树脂 …… 15
2.3.3　双酚 S 型环氧树脂 …… 15
2.3.4　氢化双酚 A 型环氧树脂 …… 16
2.3.5　线性酚醛型环氧树脂 …… 16
2.3.6　多官能基缩水甘油醚树脂 …… 18
2.3.7　多官能基缩水甘油胺树脂 …… 19
2.3.8　具有特殊机能的卤化环氧树脂 …… 20
第 3 章　环氧树脂的分析 …… 23
3.1　环氧当量与环氧值 …… 23
3.1.1　化学分析法 …… 23
3.1.2　光谱分析法 …… 25

3.2 羟值与羟基值 …… 25
3.3 氯含量 …… 28
3.3.1 氧弹法 …… 28
3.3.2 古罗蒂法 …… 28
3.3.3 水解萃取法 …… 28
3.4 双键的定量 …… 30
3.5 黏度 …… 30
3.5.1 杯式黏度计 …… 30
3.5.2 旋转黏度计 …… 30
3.5.3 毛细管黏度计 …… 31
3.5.4 落球式黏度计 …… 31
3.6 软化点 …… 32
3.6.1 Durran 水银法 …… 32
3.6.2 环球法 …… 32
3.7 分子量及分子量分布 …… 33
3.7.1 平均分子量的定义 …… 33
3.7.2 分子量和分子量分布的测定方法 …… 35
第 4 章 环氧树脂的固化反应、固化剂和促进剂 …… 36
4.1 环氧基的反应性 …… 36
4.1.1 环氧基的电子云分布及反应活性 …… 37
4.1.2 异质末端及其影响 …… 38
4.2 与活泼氢化物的反应 …… 40
4.2.1 与醇类的反应 …… 41
4.2.2 与酚类的反应 …… 43
4.2.3 与羧酸类的反应 …… 44
4.2.4 与硫醇的反应 …… 45
4.2.5 与酰胺、脲类的反应 …… 46
4.2.6 与脲酯和异氰酸酯的反应 …… 47
4.3 固化剂的概况 …… 48
4.3.1 固化剂的种类 …… 48
4.3.2 固化剂的固化温度和耐热性 …… 49
4.3.3 固化剂的结构与特性 …… 50

4.3.4 各种用途不同的固化剂 …… 51
4.4 胺类固化剂 …… 52
4.4.1 多元胺类固化剂 …… 52
4.4.2 叔胺及咪唑类固化剂 …… 66
4.4.3 硼胺及其硼胺配合物固化剂 …… 79
4.5 酸酐固化剂 …… 85
4.5.1 酸酐的固化反应机理 …… 85
4.5.2 酸酐固化剂的种类与特点 …… 92
4.5.3 酸酐固化剂的共熔混合改性 …… 97
4.6 顺丁烯二酸酐及其几种改性固化剂 …… 98
4.6.1 70 酸酐 …… 98
4.6.2 桐油酸酐 …… 98
4.6.3 647 酸酐 …… 98
4.7 其他固化剂 …… 99
4.7.1 线性酚醛树脂固化剂 …… 99
4.7.2 聚酯树脂固化剂 …… 99
4.7.3 液体聚氨酯固化剂 …… 99
4.7.4 聚硫橡胶固化剂 …… 100
4.8 环氧树脂固化用促进剂 …… 101
4.8.1 亲核型促进剂 …… 101
4.8.2 亲电型促进剂 …… 102
4.8.3 金属羧酸盐促进剂 …… 102
4.9 潜伏性环氧树脂体系固化反应动力学参数的特征 …… 103
4.9.1 问题的提出 …… 103
4.9.2 理论分析 …… 103
4.9.3 一般性结论 …… 106
第 5 章 环氧树脂用辅助材料及改性 …… 107
5.1 稀释剂 …… 107
5.1.1 非活性稀释剂 …… 107
5.1.2 活性稀释剂 …… 111
5.2 触变剂 …… 111
5.2.1 触变性与触变剂 …… 112

5.2.2 在不含固化剂的环氧树脂中增稠 …… 114
5.2.3 在含有固化剂的环氧树脂中气相二氧化硅的触变效果 …… 115
5.3 填料对环氧树脂的改性 …… 116
5.3.1 填料的种类及用途 …… 116
5.3.2 填料的改性效果 …… 116
5.4 纤维增强材料 …… 121
5.4.1 玻璃纤维 …… 121
5.4.2 碳（石墨）纤维 …… 123
5.4.3 芳纶纤维 …… 124
5.4.4 超高相对分子质量聚乙烯纤维 …… 127
5.4.5 硼纤维 …… 128
5.5 偶联剂对填料进行表面处理及作用 …… 128
5.6 阻燃剂 …… 131
5.6.1 无机阻燃剂 …… 132
5.6.2 有机阻燃剂 …… 134
5.7 脱模剂 …… 140
5.7.1 脱模剂的分类 …… 140
5.7.2 脱模机理 …… 141
5.7.3 有机硅系脱模剂 …… 142
5.7.4 有机氟系脱模剂 …… 143
5.7.5 内脱模剂 …… 144
5.8 合金改性 …… 145
5.8.1 增塑剂的种类 …… 146
5.8.2 增塑效果 …… 149
5.9 环氧树脂的韧性改进途径及其增韧机理 …… 149
5.9.1 环氧树脂的增韧途径 …… 149
5.9.2 增韧机理 …… 149
第6章 环氧树脂固化物的转变与松弛 …… 161
6.1 酸酐/环氧树脂固化物的转变与松弛 …… 162
6.1.1 玻璃化转变（α 松弛） …… 162
6.1.2 玻璃态中的 β 松弛 …… 162
6.1.3 α 与 β 松弛之间的中间转变 …… 167

6.1.4 β或β′松弛对环氧树脂固化物冲击强度的影响 …… 168
6.2 胺/环氧树脂固化物的转变与松弛 …… 169
6.2.1 玻璃化转变（α松弛） …… 169
6.2.2 玻璃态（$T<T_g$）中的β转变 …… 170
6.2.3 α与β松弛之间的转变（α′、β′） …… 173
6.2.4 β和β′松弛与固化物力学性能的关系 …… 173
6.2.5 玻璃态（$T<T_g$）中的γ松弛 …… 174
6.3 羧酸/环氧树脂固化物的转变与松弛 …… 174
6.3.1 网络的结构特征 …… 174
6.3.2 具有不同网络结构的环氧树脂固化物的松弛机理及其动态力学性能 …… 175
6.3.3 交联密度与T_g的关系 …… 179
6.3.4 网络结构与机械强度的关系 …… 180
6.3.5 力学性能对温度的依赖性 …… 180
第7章 环氧树脂固化物的结构形成-形态-性能间的关系 …… 183
7.1 环氧树脂凝胶化形态 …… 183
7.1.1 微凝胶体的形成 …… 183
7.1.2 大凝胶体的形成 …… 184
7.1.3 交联网络结构的形成 …… 185
7.2 环氧树脂固化物结构与性能间的关系 …… 186
7.2.1 交联密度 …… 186
7.2.2 机械性能与交联密度之间的关系 …… 188
7.2.3 机械性能对温度的依赖关系 …… 189
第8章 环氧树脂的加工流变学 …… 193
8.1 流变学基础概念 …… 193
8.2 环氧树脂结构模型-流变性-加工性-性能间的关系 …… 197
8.2.1 结构与流变之间的关系 …… 198
8.2.2 固化行为的动力学研究 …… 200
8.2.3 热固性树脂的流变模型 …… 204
8.3 流变学在环氧树脂中的应用 …… 206
8.3.1 固化行为与加工工艺性 …… 207
8.3.2 玻璃纤维/环氧层压制品加工过程中的流变性质 …… 209

8.4 环氧树脂加填体系的流变性质 …… 212
8.4.1 影响浓分散体系流变性质的因素 …… 212
8.4.2 刚性填料体系的牛顿性 …… 213
8.4.3 填料对环氧树脂流变性质的影响 …… 216

下篇 环氧树脂应用

第 9 章 环氧树脂胶黏剂 …… 219
9.1 土木、建筑用胶黏剂 …… 226
9.1.1 港工混凝土潮差及水下部位修补胶 …… 226
9.1.2 水利工程用潮湿面及水下修补胶 …… 229
9.1.3 混凝土细裂缝灌浆补强胶 …… 233
9.1.4 建筑结构胶黏剂 …… 238
9.1.5 土木、建筑用胶黏剂的新进展 …… 240
9.2 电子、电气用胶黏剂 …… 240
9.2.1 导电胶 …… 240
9.2.2 导热、导磁胶黏剂 …… 243
9.2.3 环氧树脂云母制品 …… 249
9.3 交通工具用胶黏剂 …… 251
9.3.1 汽车工业用胶黏剂 …… 251
9.3.2 船舶安装及零件修补用胶黏剂 …… 254
9.3.3 飞机制造用胶接点焊胶黏剂 …… 257
9.4 机械工业用胶黏剂 …… 259
9.4.1 精密机械、模具、工夹具修补胶 …… 259
9.4.2 机床维修用胶黏剂 …… 260
9.4.3 光学零件用胶黏剂 …… 261
第 10 章 环氧树脂浇铸料及反应注射成型 …… 271
10.1 电气装备用浇铸料 …… 272
10.1.1 环氧树脂浇铸绝缘料、浇铸工艺及影响因素 …… 273
10.1.2 六氟化硫断路器拉杆和绝缘筒的制造 …… 277
10.1.3 干式变压器浇铸料 …… 278
10.1.4 其他电气装备用环氧绝缘浇铸料 …… 281
10.2 工装模具用环氧树脂浇铸料 …… 282

10.2.1 铸造模具用环氧树脂浇铸料 …… 282
10.2.2 金属薄板成型用环氧树脂浇铸料 …… 282
10.3 光弹测试材料用环氧树脂浇铸料 …… 283
10.3.1 树脂的选择 …… 283
10.3.2 改性树脂 …… 284
10.3.3 固化剂 …… 284
10.3.4 制造光弹性材料必须解决的几个质量问题 …… 284
10.4 环氧树脂的反应注射成型（RIM）及增强反应注射成型（RRIM） …… 286
10.4.1 环氧树脂的RIM工艺过程及原理 …… 286
10.4.2 增强反应注射成型 …… 288
10.4.3 互穿网络（IPN）RIM …… 289
第11章 环氧树脂模塑料 …… 291
11.1 电气工业用环氧树脂模塑料 …… 292
11.2 电子工业用环氧树脂封装模塑料 …… 294
11.3 提高电子工业用环氧树脂模塑料性能的途径 …… 297
11.3.1 特种环氧树脂 …… 297
11.3.2 特种固化剂 …… 304
11.3.3 特殊的固化促进剂 …… 305
11.3.4 改进填充料的性能 …… 306
11.3.5 选用增韧剂来改善封装用模塑料的性能 …… 307
11.4 集成电路封装用环氧模塑料的发展方向 …… 308
第12章 环氧树脂涂料 …… 310
12.1 防腐蚀环氧树脂涂料 …… 314
12.1.1 纯环氧树脂涂料 …… 315
12.1.2 环氧树脂沥青防腐蚀涂料 …… 317
12.1.3 无溶剂环氧树脂防腐蚀涂料 …… 318
12.1.4 环氧树脂类防腐蚀涂料的发展方向 …… 319
12.2 电气绝缘环氧树脂料 …… 320
12.2.1 漆包线绝缘漆 …… 321
12.2.2 浸渍绝缘漆 …… 322
12.2.3 粉云母带黏合绝缘漆 …… 328

12.2.4 覆盖绝缘漆 …… 330
12.2.5 硅钢片绝缘漆 …… 331
12.3 汽车车身用环氧树脂涂料 …… 332
12.3.1 水溶性环氧酯的合成和电沉积涂料的配制 …… 332
12.3.2 阳极电沉积涂料 …… 332
12.3.3 阴极电沉积涂料 …… 333
12.3.4 两种电沉积涂料性能的对比 …… 334
12.4 船舶环氧树脂涂料 …… 335
12.4.1 环氧树脂富锌底漆 …… 336
12.4.2 船底防锈涂料 …… 337
12.4.3 船壳漆 …… 338
12.4.4 甲板漆 …… 338
12.4.5 饮用水舱涂料 …… 339
12.5 食品容器用环氧树脂涂料 …… 340
12.5.1 环氧树脂/酚醛树脂涂料 …… 341
12.5.2 环氧树脂/甲酚甲醛树脂涂料（FM 涂料） …… 342
12.5.3 环氧树脂/氨基树脂涂料 …… 344
12.5.4 环氧树脂/聚酰胺树脂涂料 …… 344
12.5.5 易拉罐内外壁涂料（紫外光固化涂料） …… 345
12.6 土木建筑用环氧树脂涂料 …… 346
12.6.1 环氧树脂地坪涂料 …… 346
12.6.2 水泥管道内外壁涂料 …… 354
12.7 粉末涂料 …… 355
12.7.1 环氧树脂粉末涂料的组分 …… 357
12.7.2 环氧树脂/聚酯树脂粉末涂料 …… 362
12.7.3 环氧树脂酚醛树脂防腐型粉末涂料 …… 364
12.8 环氧树脂涂料的新动态 …… 366
第 13 章 纤维增强环氧树脂基复合材料 …… 367
13.1 层压成型法 …… 368
13.1.1 预浸料的制备 …… 369
13.1.2 层压工艺 …… 370
13.1.3 玻璃布增强环氧树脂覆铜箔板 …… 373

13.2 纤维缠绕成型工艺 …… 378
13.2.1 概述 …… 378
13.2.2 原材料及芯模 …… 381
13.2.3 纤维缠绕规律 …… 386
13.2.4 缠绕成型工艺及参数选择 …… 394
13.2.5 缠绕机 …… 397
13.3 拉挤成型工艺 …… 405
13.3.1 拉挤成型工艺特点 …… 406
13.3.2 拉挤成型用原材料 …… 407
13.3.3 拉挤成型模具 …… 409
13.3.4 拉挤成型工艺的发展及其应用 …… 410
13.3.5 环氧树脂的RIM拉挤工艺 …… 413
第14章 环氧树脂泡沫塑料及齿科材料 …… 415
14.1 环氧树脂泡沫塑料 …… 415
14.1.1 成型方法 …… 415
14.1.2 性能 …… 419
14.1.3 用途 …… 422
14.2 环氧树脂齿科材料 …… 422
14.2.1 可见光聚合型齿科修复材料 …… 422
14.2.2 复合补牙材料 …… 424

上篇　环氧树脂基础

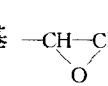
第 1 章　环氧树脂概论

环氧树脂（通称为 epoxy resin），是一种环氧低聚物（epoxy oligomer），与固化剂（hardener）反应可形成三维网状的热固性塑料。环氧树脂通常是在呈液体的状态下，经常温或加热进行固化，达到最终的使用目的；作为一种液态体系的环氧树脂具有在固化反应过程中收缩率小，其固化物的粘接性、耐热性、耐化学药品性以及机械性能、电气性能优良的特点，是热固性树脂中应用量较大的一个品种。缺点是耐候性和韧性差（除部分特殊品种外），但可以通过对环氧低聚物和固化剂的选择，或采用合适的改性方法在一定程度上加以克服和改进。

1.1　环氧树脂的定义

由两个碳原子与一个氧原子形成的环称为环氧环或环氧基，含这种三元环的化合物统称为环氧化合物（epoxide）。最简单的环氧化合物是环氧乙烷。

环氧乙烷通过离子性聚合得到热塑性的聚氧化乙烯树脂（polyethylene oxide），这种树脂不称为环氧树脂。

环氧树脂是一个分子中含有两个以上环氧基 ，并在适当的化学试剂存在下形成三维交联网络状固化物的化合物总称。环氧树脂种类很多，其分子量属低聚物（oligomer）范

围，为区别于固化后的环氧树脂，有时也把它称为环氧低聚物。

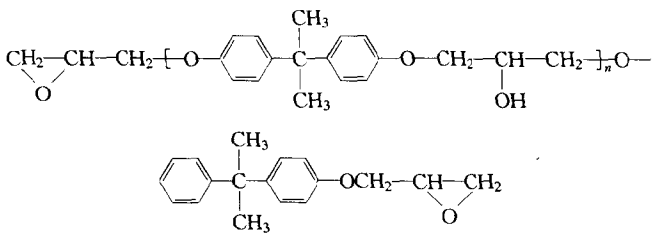
1.2 环氧树脂的种类

环氧树脂的种类很多，且在不断地发展，因此，明确地进行分类是困难的。按化学结构分类在类推固化树脂的化学及机械性能研究等方面是便利的。

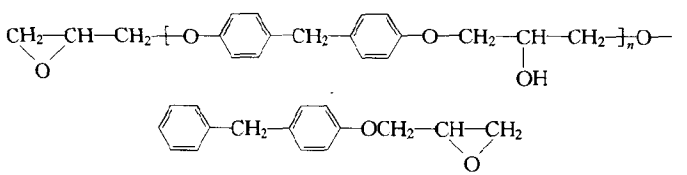
1.2.1 按化学结构分类

环氧树脂按化学结构可大致分为以下几类。

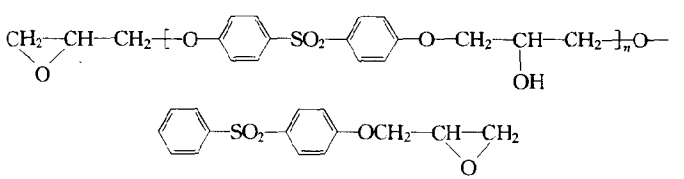
(1) 缩水甘油醚类 其中的双酚 A 缩水甘油醚树脂简称为双酚 A 型环氧树脂，是应用最广泛的环氧树脂，其化学结构式为：



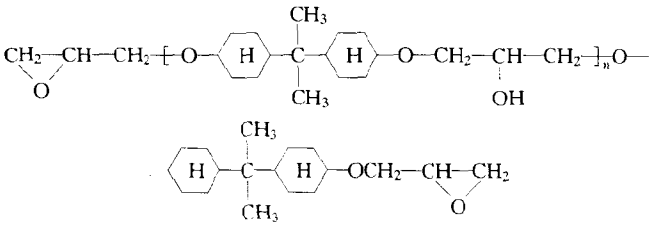
双酚 F 型环氧树脂，其化学结构式为：



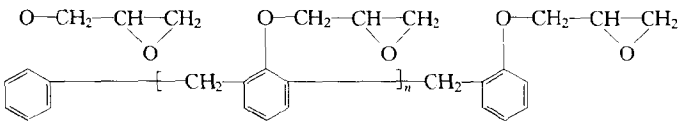
双酚 S 型环氧树脂，其化学结构式为：



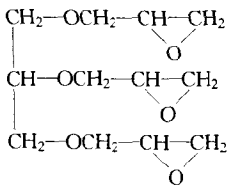
氢化双酚 A 型环氧树脂，其化学结构式为：



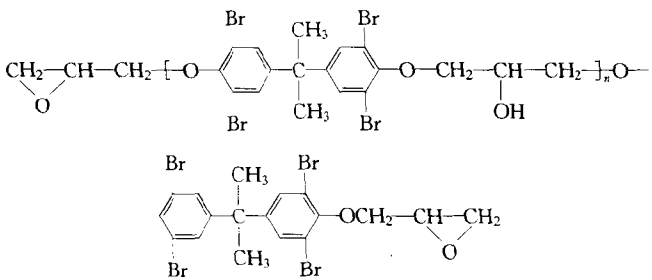
酚醛型环氧树脂，其化学结构式为：



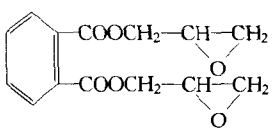
脂肪族缩水甘油醚树脂，其化学结构式为：



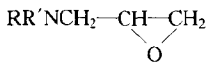
溴代环氧树脂，其化学结构式为：



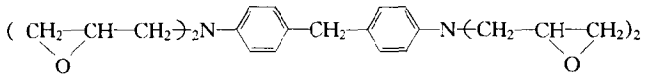
（2）缩水甘油酯类　邻苯二甲酸二缩水甘油酯等，其化学结构式为：



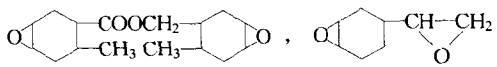
(3) 缩水甘油胺类　其通式为：



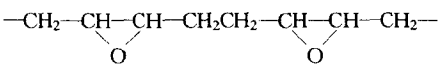
其中四缩水甘油二氨基二苯甲烷：



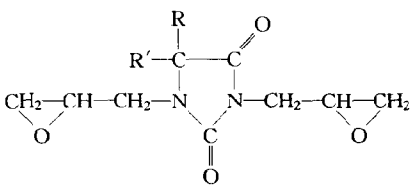
(4) 脂环族环氧树脂　其化学结构式为：



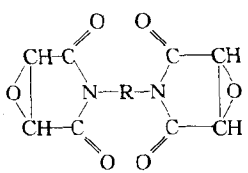
(5) 环氧化烯烃类　其化学结构式为：



(6) 新型环氧树脂　近年来出现了一些新型环氧树脂，如海因环氧树脂，其化学结构式为：



酰亚胺环氧树脂，其化学结构式为：



含无机元素等的其他环氧树脂，如有机硅环氧树脂、有机钛环氧树脂等。

1.2.2　按状态分类

在实际应用中，按在室温条件下所呈现的状态来分类是很重要的。这样环氧树脂可分为液态环氧树脂和固态环氧树脂。属于

液态环氧树脂的仅仅是一小部分低分子量树脂，如通用型DGE-BA，n 值为0.7以下，在室温下呈现为黏稠液体，作为无溶剂成膜材料使用的就是此类环氧树脂。固态环氧树脂通常以薄片状来使用。此处所说的固态环氧树脂不是B阶段树脂，这类树脂作为粉末涂料的黏料和固态成型材料使用。

1.2.3 按制造方法分类

（1）由环氧氯丙烷与相应的醇、酚、酸、胺缩合而成，如1.2.1中所述的前三类属于此类。

（2）由过氧酸（通常用过乙酸）与烯类化合物的双键加成而得到，如1.2.1中所述的脂环族环氧树脂和环氧化烯烃类树脂。

第 2 章　环氧树脂的制造和基本性能

双酚 A 缩水甘油醚型环氧树脂是由双酚 A 和环氧氯丙烷反应而制得，因为这种树脂的原材料来源方便、成本低，所以在环氧树脂中它的应用最广，产量最大，约占环氧树脂总产量的 85% 以上。本书中所说的环氧树脂如不加具体说明就是指这种类型的环氧树脂。这种树脂有时又称为双酚 A 型环氧树脂。

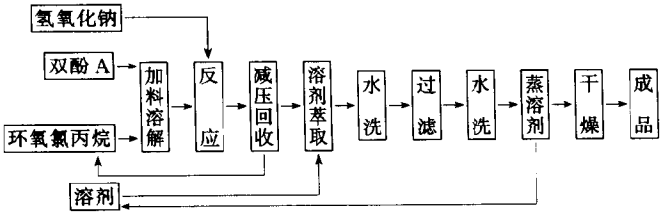
2.1　双酚 A 型环氧树脂的合成

2.1.1　双酚 A 型环氧树脂的生成反应

双酚 A 型环氧树脂是由双酚 A（简称 DPP）与环氧氯丙烷（简称 ECH）在氢氧化钠催化下制得的。研究结果表明，这种树脂实质上是由低分子量的二环氧甘油醚及双酚 A 与部分高分子量聚合物一起组成的。实验发现，环氧氯丙烷:双酚 A 的摩尔比为 1:2 时，二环氧甘油醚的产率低于 10%，因此实际上环氧氯丙烷的用量为化学计量的 2～3 倍。根据环氧氯丙烷与双酚 A 摩尔比的变化其生成反应如第 7 页反应式。

2.1.2　制造方法

双酚 A 型环氧树脂的工艺流程如下：



环氧氯丙烷与双酚 A 的配比根据对环氧树脂分子量大小的

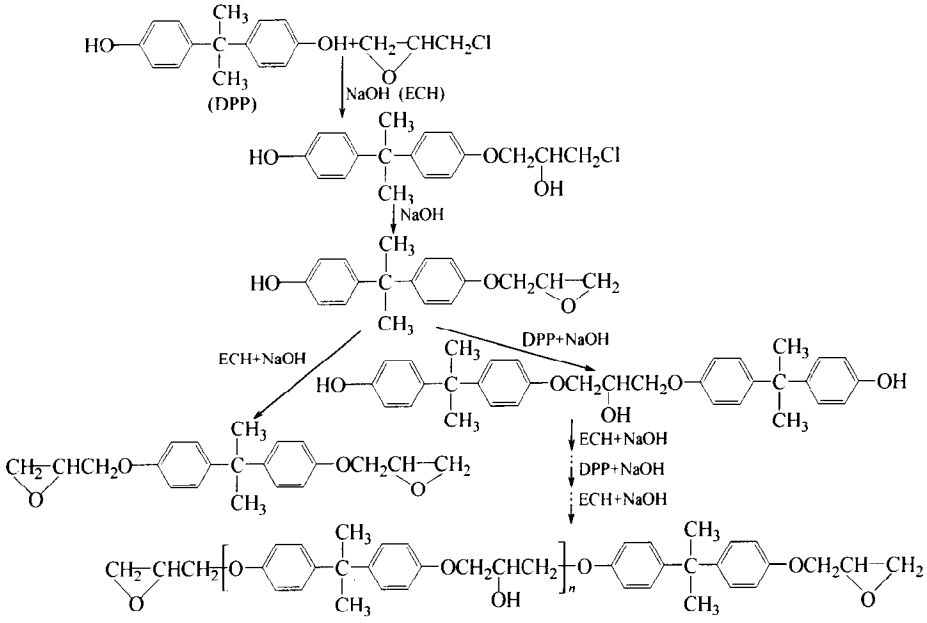

(DPP)
NaOH (ECH)
NaOH
ECH+NaOH
DPP+NaOH
ECH+NaOH
DPP+NaOH
ECH+NaOH

表 2-1　双酚 A 型环氧树脂（HG 2—741—72）

统一型号	习惯型号	外　观	色泽号	黏度（40℃）/mPa·s	软化点/℃	环氧值/(100g/g)	有机氯/(100g/g)	无机氯/(100g/g)	挥发物含量/%
E-51	618	淡黄至黄色透明黏稠液体	2	2500	—	0.48～0.54	0.02	0.001	1
E-44	6101	淡黄至棕黄色透明黏稠液体	6	—	12～20	0.41～0.47	0.02	0.001	1
E-42	634		8	—	21～27	0.38～0.45	0.02	0.001	1
E-20	601	淡黄至棕黄色透明固体	8	—	64～76	0.18～0.22	0.02	0.001	1
E-12	604		8	—	85～95	0.09～0.14	0.02	0.001	1

表 2-2　双酚 A 型环氧树脂（无锡树脂厂企标）

统一型号	习惯型号	外　观	色泽号	黏度/mPa·s	软化点/℃	环氧值/(100g/g)	有机氯/(100g/g)	无机氯/(100g/g)	挥发物含量(110℃,3h)/%
E-54	616	淡黄至琥珀色透明高黏稠液体	2	6500（25℃）	—	0.52～0.56	0.02	0.001	1
E-35	637		8	—	28～40	0.26～0.40	0.02	0.001	1
E-31	638		8	—	40～45	0.23～0.38	0.02	0.001	1
E-14	603	淡黄至琥珀色透明固体	8	—	76～85	0.10～0.18	0.02	0.001	1
E-10	605		8	—	95～105	0.08～0.12	0.02	0.001	1
E-06	607		8	—	110～135	0.04～0.07	—	—	—

需要而确定。氢氧化钠起双重作用：第一作为环氧氯丙烷与双酚A反应的催化剂；第二使反应产物脱去氯化氢而闭环。催化剂也可用季铵盐（如氯化苄基三甲基铵），溶剂用苯、甲苯、二甲苯等。

以上为一步法制造环氧树脂，常用于低、中分子量环氧树脂的合成；高分子量环氧树脂可用一步法合成，也可用二步法合成，即低分子量树脂继续与双酚A反应。一般认为，低分子量环氧树脂的数均相对分子质量在400以下，显然其主要成分是二环氧甘油醚（二环氧甘油醚的相对分子质量是340）；高分子量环氧树脂相对分子质量在1400以上；二者之间为中分子量环氧树脂。

酚醛型环氧树脂的合成与双酚A环氧树脂相似。

国内外生产的双酚A型环氧树脂与酚醛环氧树脂的技术指标见表2-1～表2-5。

表2-3 Giba-Geigy公司的双酚A型环氧树脂

型 号	环氧当量	黏度(25℃)/mPa·s	软化点/℃
6004	185	5000～6000	
6005	182～189	7000～10000	
6010	185～196	12000～16000	
6020	196～208	16000～20000	
6030	196～222	25000～32000	
6040	233～278		20～28
6060	385～500		60～75
6071	425～550		65～75
6075	565～770		85～95
6084	825～1025		95～105
6097	2000～2500		125～135
6099	2500～4000		145～155
7065	455～500		68～78
7071	450～530		67～75
7072	550～700		75～85
7097	1650～2000		113～123
7098	1650～2000		

表 2-4　Shell 公司的双酚 A 型环氧树脂（EPON 商标）

型　号	环氧当量	黏度(25℃)/mPa·s	软化点/℃
826	180～188	6500～9500	
828	185～192	10000～16000	
830	190～210	15000～22500	
834	230～280		35～40
836	290～335		40～45
840	330～380		55～68
1001	450～550		65～75
1002	600～700		75～85
1004	875～1025		95～105
1007	2000～2500		125～135
1009	2500～4000		145～155
1010	4000～6000		155～165

表 2-5　酚醛环氧树脂（无锡树脂厂企标）

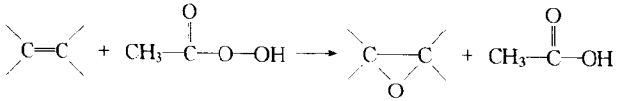
种类	型号	外　观	软化点/℃	环氧值/(100g/g)	有机氯/(100g/g)	无机氯/(100g/g)	挥发物含量(110℃，3h)/%
苯酚甲醛环氧树脂	F-44	棕色透明高黏度液体	10	0.40	0.05	0.005	≤2 或≤1
	F-51		28	0.50	0.02	0.005	≤2 或≤1
	F-48	棕色透明固体	70	0.44	0.08	0.005	≤2 或≤1
甲酚甲醛环氧树脂	F_J-47	黄至琥珀色高黏度液体	35	0.45～0.50	0.02	0.005	≤2
	F_J-43	黄至琥珀色透明固体	65～75	0.40～0.45	0.02	0.005	≤2

2.2　脂环族环氧树脂的合成

脂环族环氧树脂的合成分为两个阶段：首先合成脂环族烯烃，然后再进行脂环族烯烃的环氧化。

合成脂环族烯烃常采用双烯烃加成反应。双烯烃类化合物通常采用丁二烯，双烯醛类化合物常采用丁烯醛、丙烯醛等。

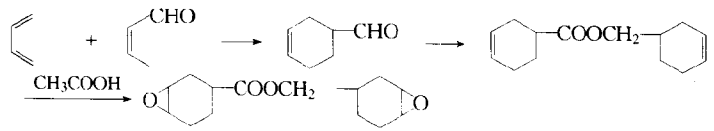
一般采用过乙酸作氧化剂使脂环族烯烃的双键环氧化：



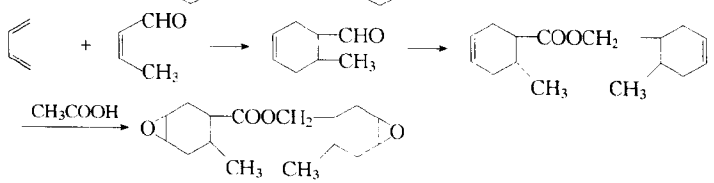
重要的脂环族环氧树脂合成路线如下。

由丁二烯合成：

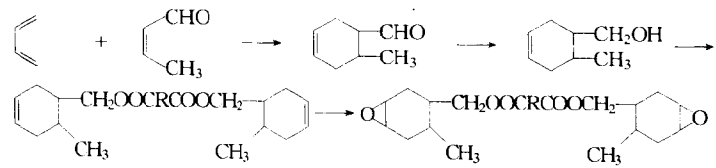
(1)



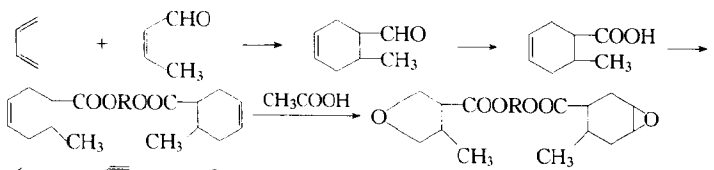
(2)



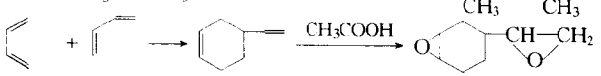
(3)



(4)

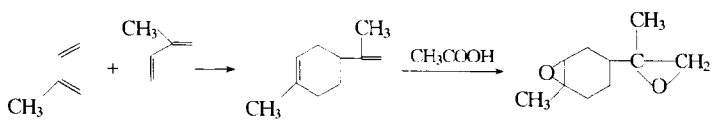


(5)



由异戊二烯合成：

(6)



由环戊二烯合成：

(7)

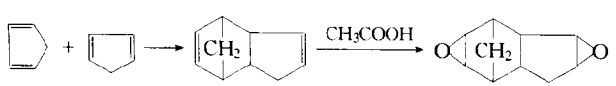
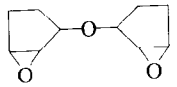
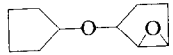
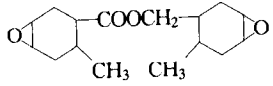
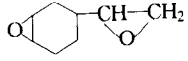
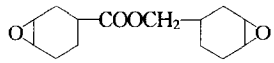
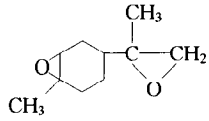
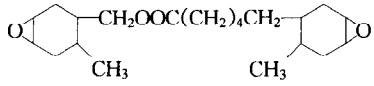
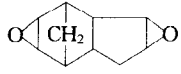
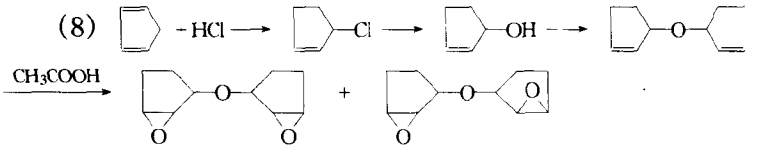


表 2-6　UCC 的脂环族环氧树脂(商标 Bakelite)

名　称	型　号	化学结构式	环氧当量	黏度(25℃)/mPa·s	软化点/℃
双(2,3-环氧基环戊基)醚	ERR-0300		90～95		60
	ERLA-0400		90～95	30～50	
3,4-环氧基-6-甲基环己基甲酸-3′,4′-环氧基-6′-甲基环己基甲酯	ERL-4201		145～156	1600～2000	
乙烯基环己烯二环氧化物	ERL-4206		70～74	<15	

续表

名　称	型　号	化学结构式	环氧当量	黏度(25℃)/mPa·s	软化点/℃
3,4-环氧基环己基甲酸-3′,4′-环氧基环己基甲酯	ERL-4221		131～143	350～450	
二异戊二烯二环氧化物	ERL-4269		85	8	
己二酸二(3,4-环氧基-6-甲基环己基甲酯)	ERL-4289		205～216	500～1000	
二环戊二烯二环氧化物	EP-207		82		184

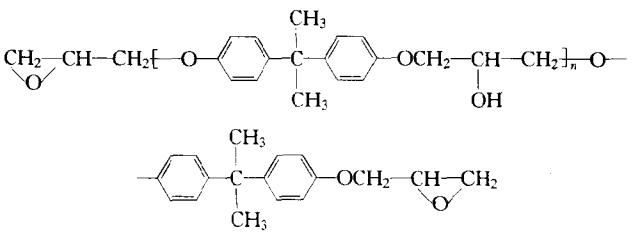


联合碳化物公司（UCC）生产的脂环族环氧树脂见表 2-6。

2.3 环氧树脂的基本性能

2.3.1 双酚 A 型环氧树脂

最常用的环氧树脂是由双酚 A（DPP）与环氧氯丙烷（ECH）反应制造的双酚 A 二缩水甘油醚（DGEBA）。目前实际使用的环氧树脂中 85%以上属于这种环氧树脂。实际上 DGEBA 不是单一纯粹的化合物，而是一种多分子量的混合物，其通式如下：



其中 $n=0$，1，2，…，这种缩水甘油醚型的环氧树脂通常具有六个特性参数：

（1）树脂黏度（液态树脂）；

（2）环氧当量；

（3）羟基值；

（4）平均分子量和分子量分布；

（5）熔点（固态树脂）；

（6）固化树脂的热变形温度。

这种环氧树脂组成中各单元的功能：两末端的环氧基赋予反

应活性；双酚 A 骨架提供强韧性和耐热性；亚甲基链赋予柔软性；醚键赋予耐化学药品性；羟基赋予反应性和粘接性。固化环氧树脂的特性除了取决于上述六个基本特性参数外，还取决于固化剂的化学结构和种类。

环氧树脂固化物的诸性能因固化反应过程中进一步形成交联而提高。即使环氧树脂和固化剂体系完全相同，若采用的固化条件不同，交联密度也会不同，所得固化物的性能也不相同。DGEBA 树脂有很多分子量不同的品级，这些品级根据其性能而有各自的用途。液态双酚 A 型环氧树脂主要用在涂料、土木、建筑、胶黏剂、FRP 和电气绝缘等领域的浇铸、浸渍方面；固态树脂主要用于涂料和电气领域。

2.3.2 双酚 F 型环氧树脂

双酚 F 型环氧树脂（DGEBF）由双酚 F 与 ECH 反应制得，相当于在结构上 $n=0$ 的线性酚醛树脂。化学结构与 DGEBA 树脂十分相似，但其特点是黏度非常低。低分子量的 DGEBF 树脂的黏度约为 13Pa·s，而 DGEBA 树脂的黏度仅为 3Pa·s。DGEBA 树脂的低黏度是归因于它的化学结构，还是归因于容易获取 $n=0$ 成分高的树脂，原因尚不清楚。DGEBA 树脂在冬季常常发生结晶而造成操作故障，但是采用 DGEBF 树脂则不会有这样的麻烦。DGEBF 树脂的固化反应活性几乎可以与 DGEBA 树脂相媲美，固化物的性能除热变形温度（HDT）值稍低之外，其他性能都略高于 DGEBA 树脂。由于 DGEBF 树脂具有这样优异的性能，在当今，将这种树脂配合物用在自然条件下的土木和建筑方面，有急速增长的倾向。

2.3.3 双酚 S 型环氧树脂

双酚 S 型环氧树脂（DGEBS）是由双酚 S 与 ECH 反应制得的。其化学结构与 DGEBA 树脂也十分相似，黏度比同分子量的 DGEBA 树脂的黏度略高一些。它的最大特点是比 DGEBA 树脂

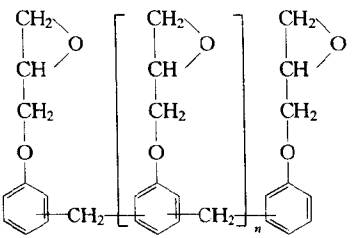
固化物具有更高的热变形温度和更好的耐热性能。

2.3.4 氢化双酚 A 型环氧树脂

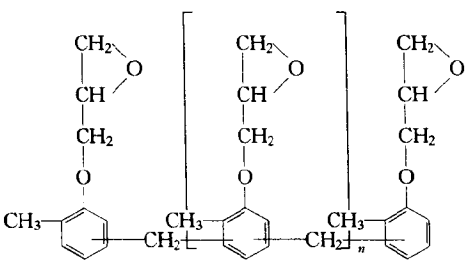
氢化双酚 A 型环氧树脂是由双酚 A 加氢得到的六氢双酚 A 与 ECH 反应制得的。其特点是树脂黏度非常低，与 DGEBF 相当，但凝胶时间长，需要比 DGEBA 树脂凝胶时间长两倍多的时间才凝胶。氢化双酚 A 型环氧树脂固化物的最大特点是耐候性好。

2.3.5 线性酚醛型环氧树脂

具有实用价值的线性多官能团酚醛环氧树脂现在有苯酚线性酚醛型环氧树脂（EPN）和邻甲酚线性酚醛型环氧树脂(ECN)。它们的化学结构如图 2-1 所示。EPN 通常采用平均聚合度为 3～5 的线性酚醛型环氧树脂，ECN 采用的平均聚合度稍高一些，在 3～7 之间。EPN 和 ECN 多适用于十分重视熔融流



EPN 树脂



ECN 树脂

图 2-1 苯酚线性酚醛型环氧树脂（EPN）和邻甲酚线性酚醛型环氧树脂（ECN）的化学结构

动性的领域，因此影响熔融黏度的分子量和分子量分布显得非常重要。在线性酚醛型环氧树脂中，分子量和分子量分布是由原料线性酚醛树脂决定的，所以对线性酚醛型环氧树脂的分子量和分子量分布的控制有必要追溯到原料的制造环节。

在图 2-1 中，EPN 的 $n=1\sim3$ 时，在室温下为半固态或固态。如前所述，$n=0$ 时相当于双酚 F 型环氧树脂，因此 EPN 环氧树脂中环氧基的反应活性颇似双酚 F 型环氧树脂。EPN 环氧树脂单独与双酚 A 环氧树脂共混，可用作要求耐热性的印刷电路配线板并作为电气绝缘材料、胶黏剂及耐腐蚀涂料的黏料等。

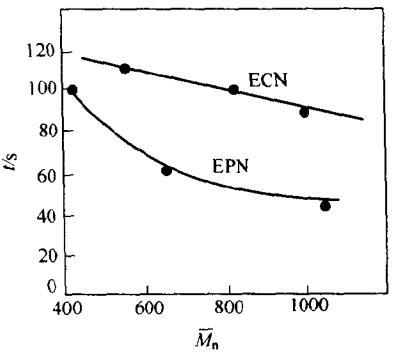


图 2-2 ECN 和 EPN 树脂的凝胶时间与分子量间的关系

ECN 树脂如图 2-1 所示，酚醛的邻位以甲基取代，故空间位阻效应使其环氧基的反应活性比 EPN 低（见图 2-2），然而聚合度却比 EPN 树脂高。因此，ECN 树脂比 EPN 树脂的软化点高，固化物的性能更优越。利用这一特性，ECN 树脂作为集成电路和各种电子电路、电子元器件的封装材料以保护它们免受外界环境的侵蚀，这样的用途需要量极大。

分子量大小也给这类树脂固化物的性能带来很大的影响。图 2-3 示出了 ECN 和 EPN 的数均分子量（$\overline{M}_n$）与其固化物的玻璃化温度（T_g）之间的关系，$\overline{M}_n$ 从 400 增加到 1000 时，T_g 上升约 80℃。在低分子量时 EPN 树脂固化物的 T_g 高一些，而在高分子量时 ECN 树脂固化物的 T_g 略高一些。图 2-4 把弯曲强度作为代表性能对软化点作图。很明显，弯曲强度随软化点（分

子量）的提高而下降。因此，固化树脂的机械性能随分子量增加而下降，虽然 T_g 值提高，但在实际使用中仍需适当折衷考虑。

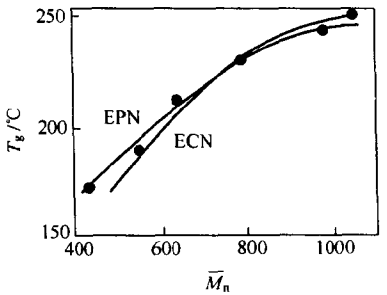


图 2-3 EPN 和 ECN 固化物的 T_g 与树脂数均分子量（$\overline{M}_n$）的关系

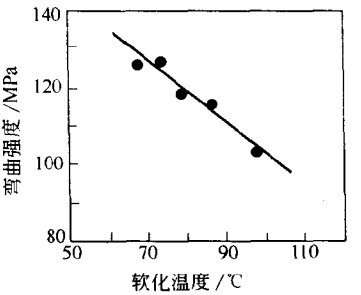
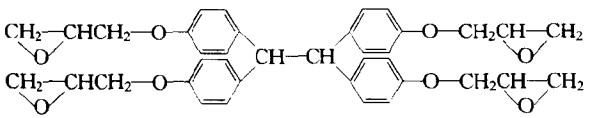


图 2-4 ECN 的软化点与弯曲强度的关系

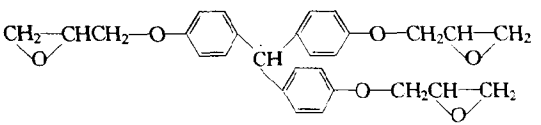
2.3.6 多官能基缩水甘油醚树脂

与双官能基缩水甘油醚树脂相比，多官能基缩水甘油醚树脂的种类要少得多。具有实用性的有四缩水甘油醚基四苯基乙烷（*tert*-PGEE）和三缩水甘油醚基三苯基甲烷（*tri*-PGEM）如图 2-5 所示。



四缩水甘油醚基四苯基乙烷

（*tert*-PGEE）



三苯基缩水甘油醚基甲烷

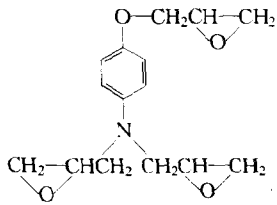
（*tri*-PGEM）

图 2-5 代表性的多官能基缩水甘油醚树脂

它主要与通用型 DGEBA 树脂混合使用或单独使用，作为 ACM 基体材料、印刷电路板、封装材料和粉末涂料等，热变形温度在 200℃以上。

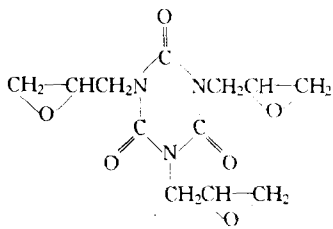
2.3.7 多官能基缩水甘油胺树脂

缩水甘油胺树脂在多官能度环氧树脂中占绝大部分，代表性的树脂结构如图 2-6 所示。利用缩水甘油胺树脂优越的粘接性和



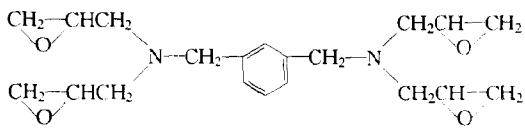
三缩水甘油基-*p*-氨基苯酚

(*tri*-PAP)



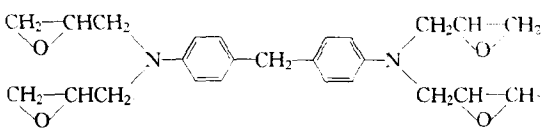
三缩水甘油基三聚异氰酸酯

(*tri*-GIC)



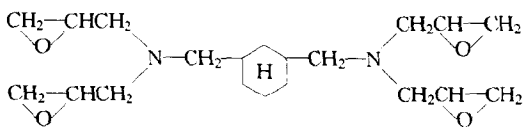
四缩水甘油基二氨基二亚甲基苯

(*tert*-GDDM)



四缩水甘油基二甲苯二胺

(*tert*-GXDA)



四缩水甘油基-1,3-双氨基甲基环己烷

(*tert*-GBAMCH)

图 2-6 代表性的多官能基缩水甘油胺树脂

耐热性（比多官能缩水甘油醚树脂的热变形温度约高 20～40℃），实验发现作为碳纤维增强复合材料有很大用途，特别是 TGDDM/DDS 体系被指定用于波音航空公司飞机的二次结构材料。

缩水甘油胺树脂中具有特别优异性能的树脂是 *tri*-GIC，这种树脂的透明性好，而且不易褪色，另外与 DGEBA 树脂和其他树脂相容性也十分优良。利用这种性质，把它与具有羧基的聚酯配合，可作为耐候性和耐腐蚀性优越的粉末涂料。

2.3.8 具有特殊机能的卤化环氧树脂

由于含有卤素，环氧树脂原来的机能发生了很大的变化。从树脂的机能方面来讲，具有实用价值的是溴化环氧树脂和氟化环氧树脂。溴化环氧树脂热变形温度提高，并具有阻燃性；氟化环氧树脂具有非常低的折射率和表面张力。

（1）溴化环氧树脂　溴化环氧树脂重要的品种有溴化线性酚醛型环氧树脂和溴化 DGEBA 树脂。溴化的 DGEBA 树脂有以四溴双酚 A（TBBA）为原料，溴含量为 48%～50%的高溴化环氧树脂（HBR），以及由 TBBA 与 BA 共聚合制造的溴含量为 20%～25%的低溴化环氧树脂（LBR）。它们的化学结构如图 2-7 所示。

在环氧树脂的用途中，对阻燃性要求高的情况很多（特别是电气领域）。阻燃化的方法中有混合非反应性阻燃剂（SbO_3、$Al(OH)_3$ 等）的方法、与反应性阻燃剂共聚或使环氧树脂阻燃化的方法。单纯地共混往往在成型后发生起霜现象（blooming），影响其介电性能，故最近几年多采取后一种方法。溴化环氧树脂既可作为反应型阻燃剂，也可作为阻燃型环氧树脂来使用。

溴化环氧树脂的用途视溴含量多少而异。HBR 直接用于印刷配线板或用于成型环氧树脂的反应性阻燃剂，LBR 主要用于 FR-4 型印刷线路板。此外，溴化的 EPN 与 HBR 一样，都可作

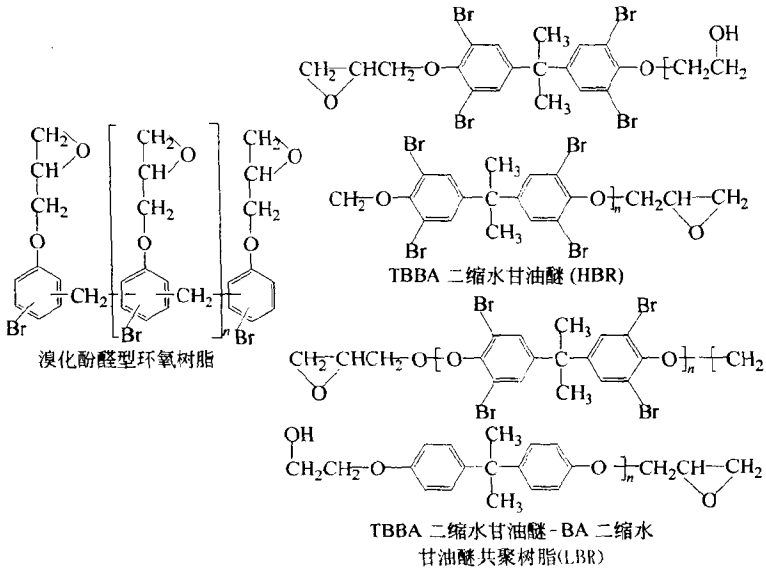


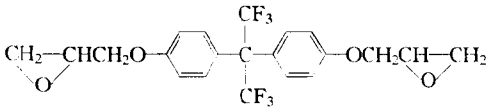
图 2-7　代表性的溴化环氧树脂的化学结构

为封装材料用环氧树脂的反应性阻燃剂。

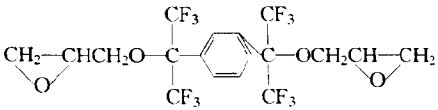
(2) 氟化环氧树脂　氟化环氧树脂的特色是具有低的折射率、表面张力和摩擦系数，它们的物理性能一般随氟含量增加而下降。

几种代表性的氟化环氧树脂的化学结构如图 2-8 所示。已知有较多品种的氟化环氧树脂，但都造价昂贵，不能作为一般用途来使用。其中对照研究的是双酚六氟丙酮二缩水甘油醚(DGEBHFA)，其特点是低表面张力，对被粘物浸润性好，故可获得较高的粘接强度，与 DGEBA 树脂的互容性好，可用于改性 DGEBA 树脂，此外还具有优越的耐湿性。

它的另一特点是具有低的折射率 (1.53)。它同折射率高的 DGEBA 树脂 (1.57) 的共混物既可调整折射率，同时又是浸润性高的胶黏剂，可作为光纤用胶黏剂。



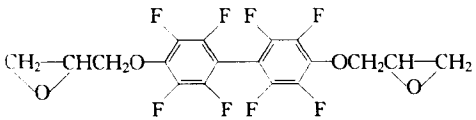
双酚六氟丙酮二缩水甘油醚



1,3-双[1-(2,3-环氧丙氧)-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙基]苯



1,4-双[1-(2,3-环氧丙氧)-1-三氟甲基-2,2,2-三氟乙基]苯



4,4′-双(2,2-环氧丙氧)八氟联苯

图 2-8　几种有代表性的氟化环氧树脂的化学结构

第3章　环氧树脂的分析

环氧树脂需要加入胺类或酸酐类等固化剂才能固化，其固化物的性能优异，因此环氧树脂可以用于涂料、胶黏剂、模压及成型材料等。然而固化剂的添加量将直接影响固化物的性能，所以最佳的配合量是环氧树脂使用上的一个重要问题。固化剂的添加量主要是由环氧树脂中的环氧当量、羟基值等决定的，因此要想制得优异性能的固化物，需要正确分析它们的含量。

此外，环氧树脂的黏度、软化点、分子量及分子量分布等也将直接影响其操作工艺和固化物的性能，所以本章将介绍环氧树脂中的环氧当量、羟基值、氯含量、黏度、软化点等的测定方法。

3.1　环氧当量与环氧值

环氧当量：含有1g当量环氧基的环氧树脂的质量克数，以EEW表示。

环氧值：100g环氧树脂中环氧基的克数。

二者之间的关系为：

$$\text{EEW}=\frac{100}{\text{环氧值}}$$

环氧当量的测定方法大概分为化学分析法与光谱分析法。

3.1.1　化学分析法

关于用化学分析环氧基的定量方法有很多研究报道，但有的试剂含有妨碍定量的官能基团，对溶剂的溶解度也不同，因此属于无普遍性的方法。一般最常用的方法是在适当的溶剂中，使用

过量的盐酸与环氧基作用，定量生成氯醇，将过量的盐酸用碱滴定法定量，氯离子用硝酸银溶液进行电位滴定。常用的溶剂有丙酮、无水醚、吡啶等。

有时不用盐酸，而用溴化氢酸、碘化钾与盐酸、过氯酸与季铵溴化物等为卤化剂，进行直接滴定。

此外，也有以盐酸滴定环氧基与亚硫酸钠反应生成氢氧化钠的方法，以乙酸滴定环氧基与硫代硫酸钠反应生成氢氧化钠的方法，以过碘酸将环氧基变为缩水甘醇基而滴定过量的过碘酸的方法等，但是其适用范围有限，不常使用。

下面介绍几种常用的主要的方法。

(1) 盐酸-丙酮法

① 试剂

0.2mol/L 盐酸-丙酮溶液：浓盐酸 1.6ml 与精制的丙酮 100ml 混合配制。

0.1mol/L 氢氧化钠甲醇溶液。

0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液。

甲酚红指示剂：0.1g 钠盐溶于 50% 乙醇 100ml 配制而成。

中性乙醇：将甲酚红指示剂 1ml 加于乙醇 100ml 中，用 0.1mol/L 氢氧化钠甲醇溶液中和而成。

② 测定方法　精确称取 2～4mg 当量环氧基的环氧树脂试样，装入 250ml 密闭烧瓶中，用吸量管加 0.2mol/L 盐酸-丙酮溶液 25ml，充分摇匀，使试样完全溶解，在室温下放置 15min 后，加入中性乙醇 25ml，然后用 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液滴定过量的盐酸。甲酚红指示剂在乙醇丙酮溶液中，从粉红色先变成黄色，接着逐渐变为紫色为滴定终点。同样做一次空白试验。

③ 计算法

$$EEW = 10000W/f(B - S)$$

式中　W——环氧树脂试样的质量，g；

B——空白试验所需 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

S——试样滴定所需 0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液的体积，ml；

f——0.1mol/L 氢氧化钠标准溶液。

(2) 溴化季铵盐直接滴定法　称取 0.5～1.0g 的环氧树脂试样，溶于 10ml 氯仿（或丙酮、苯、氯代苯等）溶剂中，再加入 10ml 四乙基溴化铵试剂及 4 滴 0.1% 的结晶紫指示剂，用 0.1mol/L 高氯酸-冰醋酸标准溶液滴定至绿色为终点。环氧当量按下式计算：

$$EEW = \frac{10000W}{NS}$$

式中　W——环氧树脂试样的质量，g；

N——高氯酸-冰醋酸标准溶液的浓度，mol/L；

S——滴定所消耗的高氯酸-冰醋酸标准溶液的体积，ml。

3.1.2　光谱分析法

用红外光谱、拉曼光谱或核磁共振光谱等分析方法是很普及的，可用于环氧树脂的定性分析或环氧基的定量分析。光谱分析比化学分析容易操作，但是需要用标准试样做成定量线。

红外光谱吸收法：

首先用一系列已知环氧当量的环氧树脂的红外光谱做出 A910/A1610（其中 910cm^{-1}是环氧基的吸收峰，1610cm^{-1}是苯环的吸收峰）基线，然后做出 A910/A1610 与环氧当量标准曲线。这样在测定某一环氧树脂试样的环氧当量时，只需知道该环氧树脂 A910/A1610 的比值，即可确定其环氧当量。

3.2　羟值与羟基值

羟值：表示 100g 环氧树脂中所含的氢氧基的摩尔数。

羟基值：含有 1 摩尔羟基的环氧树脂的质量克数。

二者之间的关系为：

$$羟基值 = 100/羟值$$

在所有的化学分析方法中，羟基的测定都是以和酸酐进行反应作为基础的，以被消耗的酸酐量测定羟基含量。但对于环氧树脂而言，由于环氧基的存在对上述反应有干扰，使羟基的测定变成一个复杂的问题。目前采用的测定方法有两种：一是直接测定环氧树脂中的羟基含量；二是打开环氧基形成羟基，并进一步测定羟基含量的总和。

第一种方法由 Stenmark 等人，根据氢化铝锂能和含活泼氢的基团进行快速、定量反应的原理，用于直接测定环氧树脂中的羟基，排除了环氧基的干扰，是一种比较可靠的方法。但该方法操作复杂，条件要求苛刻，需要特制的仪器，试剂需要特殊处理，一般的环氧树脂生产厂家和应用厂家不便于采用此法。后来，由 Norton 等人对上述方法进行了改进，用一特制的反应器，附于气相色谱仪上，把所产生的活泼氢通过载气引入到色谱检测器内进行定量测定。这个方法的特点是快速、准确，然而需要有气相色谱仪等专用设备，所以也不易采用。Bring 等采用硬脂酸酰氯在氯仿中酰化的测定方法，在这个反应中，环氧树脂中环氧基不起干扰作用，但此法需要自制试剂，操作复杂，原料来源困难，所以也不便使用。

第二种方法是 Bring 等人在吡啶乙酰酐乙酰化的基础上，分别给其加上了吡啶高氯酸盐、吡啶氯化物、乙酸钠等不同的催化剂，使环氧基被开环形成羟基，最后测定总的羟基含量。但是这个方法不易掌握，且操作复杂，很难得到令人满意的结果。有人在此基础上做了进一步改进，改进后的方法操作简便、测定结果准确，是测定环氧树脂中羟基含量的一种行之有效的方法。现叙述如下。

（1）基本原理　以乙酸酐、吡啶和浓硫酸混合后的乙酰化试剂与环氧树脂进行反应，形成羟基，然后测定总的羟基含量，再以二倍的环氧值减之，即可测得环氧树脂中的羟基含量即羟值。

（2）仪器　恒温水槽，250ml 精密磨口塞碘瓶，50ml 碱式滴定管，1ml 和 5ml 移液管，100ml 具有磨口塞的三角烧瓶。

（3）试剂与溶液的配制　吡啶（分析纯），乙酸酐（分析纯），浓硫酸（分析纯，相对密度 1.84），甲醇（分析纯），氢氧化钾（分析纯）。

① 乙酰化试剂的配制　于 100ml 具有磨口塞的三角烧瓶中，先后用移液管加入 4.5ml 乙酸酐和 1ml 浓硫酸，摇匀。此时溶液立即放热，冷却至室温后，加入 33ml 吡啶后溶液放出浓白烟并放热，立即塞紧瓶塞并摇匀。放置 20～30min 后方能使用，配好的溶液均匀、无色、透明。

② 0.3mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液的配制　称取 20.5g 的氢氧化钾，溶解于 50ml 煮沸的蒸馏水中，待冷却后加入到 1000ml 容量瓶内，用甲醇稀释至刻度。用苯二甲酸氢钾标定之。

③ 0.1% 酚酞指示剂的配制　0.1g 酚酞溶于 100ml60%～90% 乙醇中，即得。

（4）操作步骤　首先称取 0.1～0.3g 的环氧树脂（精确到 0.1mg），置于 250ml 碘瓶内，用移液管加入 5ml 乙酰化试剂，然后把塞子用吡啶润湿，塞紧瓶口，密封。待样品溶解后，放置于 72℃ ±2℃ 的水槽中加热 1.5h。瓶口要保持用 3～5ml 吡啶封住，反应完全后，放置 5～10min，使其自然冷却（若在自来水下直接冷却，此时应将瓶塞松一松，以免瓶内形成部分真空，使开塞困难）。然后用装有 50ml 蒸馏水的滴定管把瓶塞、瓶口、瓶壁淋洗干净，放置 40min，使多余的乙酸水解完全。接着用 0.3mol/L 氢氧化钾-甲醇溶液滴定，以 0.1% 酚酞乙醇溶液为指示剂，滴定至淡粉色。用同样的方法做空白试验。环氧树脂中的

羟值可按下式计算：

$$羟值=\frac{(A-B)N}{10W}-2E$$

式中 A——滴定空白所消耗氢氧化钾-甲醇溶液的体积，ml；

B——滴定样品所消耗氢氧化钾-甲醇溶液的体积，ml；

N——氢氧化钾-甲醇溶液的浓度，mol/L；

W——环氧树脂样品的质量，g；

E——环氧树脂样品的环氧值。

3.3 氯 含 量

环氧树脂中的氯含量一般指双酚A环氧树脂中由环氧氯丙烷与双酚A在碱性催化剂催化下由于闭环不反应，各种副反应以及水洗不完全而残留在环氧树脂中氯的含量。氯在环氧树脂中有多种结构并以下列形式存在。

总氯 { 无机氯(Cl^-)；有机氯 { 活性氯；非活性氯 }

环氧树脂中氯含量的测定方法有以下三种。

3.3.1 氧弹法

在纯氧中使环氧树脂完全燃烧生成二氧化碳、一氧化碳、水、氯化氢等小分子，用水吸收氯离子，然后再用$AgNO_3$溶液进行电位滴定以确定氯的总含量。

3.3.2 古罗蒂法

用强氧化剂作用于环氧树脂，从而使环氧树脂分子上的有机结合氯氧化成游离氯，然后再还原成氯化氢，溶于水后用$AgNO_3$试剂进行电位滴定以测定出环氧树脂中的总含氯量。

3.3.3 水解萃取法

环氧树脂分子中的非活性氯原子其反应活性虽然较差，但在强碱作用下也能产生取代和消除反应而使氯离去，然后再用

$AgNO_3$ 溶液进行电位滴定以测定出环氧树脂中的总含氯量。

由于“水解萃取法”所需仪器和化学药品来源方便、价格便宜，而且操作简便，数据重复性好，为此这里仅介绍这一方法的操作过程。

(1) 仪器与试剂

仪器：5～10ml 微量滴定管；银电极，硫酸汞电极；电磁搅拌装置，电加热套；回流冷凝器，50ml 圆口烧瓶；数字万用表。

化学试剂：丙酮（化学纯），氢氧化钾（化学纯），乙二醇（化学纯），冰醋酸（化学纯），二氧六环（化学纯），硝酸银（分析纯）。

(2) 测定步骤　在分析天平上准确称取环氧树脂 0.4～0.6g（精确到±0.1mg），盛于 50ml 圆底烧瓶中，用 25ml 2∶3 乙二醇/二氧六环混合溶剂溶解环氧树脂样品后再加入 0.85g/ml 的浓氢氧化钾水溶液 25ml，将烧瓶置于电加热套中加热，回流 2h，冷却后用 10ml 冰醋酸及少量蒸馏水冲洗冷凝管，取下烧瓶后再加入冰醋酸使溶液总体积为 50ml，摇均匀后分 2～3 次转入到 100ml 烧杯中，按一般方法进行电位滴定（电极为银电极和硫酸汞电极），标准溶液为用 85% 乙酸配制的 0.004mol/L 的硝酸银溶液。用同样方法做一空白试验。

环氧树脂中的总氯含量可按下式计算：

$$X=\frac{35.45(V_2-V_1)N}{10W}$$

式中　X——总氯含量，%；

V_2——滴定环氧树脂样品用硝酸银溶液的总体积，ml；

V_1——滴定空白用硝酸银溶液的总体积，ml；

N——硝酸银溶液的浓度，mol/L；

W——环氧树脂样品的质量，g。

3.4 双键的定量

用过乙酸等将不饱和烯烃环氧化制备环氧树脂时，有时体系含有双键，有时双键要参加环氧树脂固化体系的固化反应，因此有必要对某些环氧树脂中双键含量进行分析和测定。

定量的分析方法有油脂等分析用碘值方法；但用镍催化剂的加氢法有更高的精度。由于此类环氧树脂使用量和应用范围非常有限，因此本书不对环氧树脂中双键含量的测定方法进行详细叙述。

3.5 黏　　度

环氧树脂的黏度是环氧树脂实际使用中的重要指标之一。例如，环氧树脂作为浇铸和灌封材料来使用时，不同温度下，环氧树脂黏度不同，并且影响使用期，因此环氧树脂黏度的测定是十分必要的。通常用杯式黏度计、旋转黏度计、毛细管黏度计和落球式黏度计测定。

3.5.1 杯式黏度计

在一定温度下，将试样装满杯式黏度计（ISO 2431），其从漏嘴开始流出到液流中断时所需要的时间，以 s 为单位。它适合于牛顿型液体黏度的测定。

3.5.2 旋转黏度计

旋转式黏度计又叫转筒式黏度计，对它的研究有半个多世纪的历史，由于其使用简便，测量迅速而又准确，所以目前应用广泛，深受欢迎。旋转式黏度计由内筒和外筒组成，在两圆筒之间注入被测的液体，如果已知圆筒常数，则在一定外力矩下测定其旋转速度，或者在一定旋转速率下测外力矩，都可以求得该液体的黏度（参见 ISO 2555）。实际上与此黏度计相类似的转子式黏度计还有很多，这些黏度计历史有长有短，黏度测量范围不一，

有的还是特殊工业的专用仪器，所以在使用时要特别注意。这里给出几种这类黏度计的使用条件和应用范围见表 3-1。

表 3-1　几种常用旋转式黏度计的特征

旋转式黏度计名称	转速 /(r/min)	可测黏度 /Pa·s	剪切速率 /(1/s)	温度控制
回转黏度计 (Rotovisco)	0.03～486	10^{-3}～10^{7}	10^{-2}～10^{4}	佳
A 型黏度计 (Agfa)	0.08～250 无级变速	10^{-1}～10^{5}	0.4～10^{2}	佳 (－30～70℃)
曼丽尔黏度计 (Merriu Brookfield)	0～600 无级变速	10^{-1}～10^{3}	0～10^{5}	极佳
B 型黏度计 (Brookfield)	0.3～100	10^{-2}～10^{5}	10^{-3}～10^{6}	无
S 型黏度计 (Stormer)	0～600 无级变速	10^{-1}～10^{3}	由转子和杯子定	尚可
中央黏度计 (Cemco)	0～600 无级变速	10^{-2}～10^{2}	10^{-2}～10^{2}	差
精密化学黏度计 (Precision Interchemical)	5～200	1～10^{3}	10^{-2}～10^{6}	佳

3.5.3　毛细管黏度计

毛细管黏度计是黏度计中应用最广的一种。用毛细管测量液体黏度的原理就是使液体在力的作用下通过毛细管，从而测出液体的容积流动率，并根据所应用的压力和毛细管直径计算出被测液体的黏度。

毛细管黏度计有三种主要形式：圆筒活塞型、玻璃毛细管型和孔型黏度计。可根据所测液体黏度的大小来选择使用哪一种毛细管黏度计。

3.5.4　落球式黏度计

落球式黏度计是一个光滑而又强硬的玻璃球或耐腐合金钢球在贮液圆管内的被测液体中缓慢落下，测定其降落规定的液体长度所需要的时间，由此可测出液体的黏度。

常用的黏度计各具特点。旋转式黏度计的测量是在液体状态下进行的，测量结果可直接用绝对黏度的单位自仪器中读出，重复性较高。另外的一个主要特点是可以随时间的延伸连续测定试样的剪切应力和剪切速率的变化，这对于有些因时间的变化而性质也随着变化的液体来说，是非常重要的。

毛细管黏度计和落球式黏度计都不是“绝对仪器”，都需要借助于经其他黏度计精密测定的已知黏度的液体，通过相对黏度的测定求出仪器常数，这样就可用这种黏度计来求被测液体的黏度了。

3.6 软 化 点

固态环氧树脂的软化点通常用 Durran 的水银法和环球法测定。一般认为固态环氧树脂软化点随其分子量的增加而增加。下面分别介绍测定固态环氧树脂软化点的方法。

3.6.1 Durran 水银法

在内径为 15mm ± 0.1mm，长为 150mm 的 Pyrex 试管中，首先装入粉碎成 10～20mesh 的固体环氧树脂试样 3g ± 0.01g，然后将试管浸入比试样熔点高约 10℃ 的油浴中，均匀熔融。温度计下部的球约一半插入已熔融的环氧树脂中，固定后，使油浴温度降到比试样熔点温度低约 30℃ 的温度。试样固态化后，在试样上部装入水银 50g ± 0.1g，再将油浴加热使插入试样中的环氧树脂的温度每分钟上升 2℃，待到水银下降到温度计处的温度，即为环氧树脂的软化点。

3.6.2 环球法

用环球法测定固态环氧树脂的软化点时采用校准的软化点测定器。首先将搅拌熔融后的环氧树脂注入已预热好的软化点测定器的黄铜环中，将黄铜环平放在平滑的金属板上，待试样凝固后，用刮刀将表面刮平，再将环水平地放在软化点测定器的环架

孔上，并套上钢环定位器把整个环架放在盛有水（软化点低于80℃的环氧树脂）或甘油（估计软化点高于80℃的环氧树脂）的烧杯内，保持恒温15min。水温保持在25℃±0.5℃，甘油保持在32℃±1℃。将钢球放入烧杯中保持恒温。然后调节水面或甘油面，使液面达到连接杆的深度标记，将温度计由上层板中心孔垂直插入，使水银球与铜环下平面齐。将钢球放在环氧树脂试样上，立即加热，升温速度为每分钟5℃。环氧树脂试样受热软化下坠至与层底板相接触时（两者距离约25.4mm）的温度为环氧树脂的软化点。取平行测定的两个结果的算术平均值作为测定结果，平行测定两结果间的差值不得大于下列规定：

软化点低于80℃，允许差值0.5℃；

软化点等于或高于80℃，允许差值1.0℃。

3.7 分子量及分子量分布

环氧树脂是多分子量的低聚物，它的性质不仅取决于平均分子量，同时也取决于分子量分布。即使平均分子量相同的环氧树脂，如果分子量分布不同，那么环氧树脂的黏度、软化点等也不同，进而造成固化产物某些性能的不同。因此测定环氧树脂的分子量和分子量分布是十分必要的，这对于控制和改进环氧树脂制品的性能极为重要。

测定合成聚合物的分子量，要比低分子物质困难得多，这不仅是因为其分子量比低分子大几个数量级，而且还因为其分子量的多分散性所致。对这种多分散性的描述，最为直观的方法是利用某种形式的分子量分布函数或分布曲线。多数情况还是直接测定其平均分子量。然而，平均分子量又有各种不同的统计方法，因而具有各种不同的数值。

3.7.1 平均分子量的定义

假定在某一高分子试样中含有若干种分子量不相等的分子，

该试样的总质量为 w，总摩尔数为 n，种类数用 i 表示，第 i 种分子的分子量为 M_i，摩尔数为 n_i，质量为 w_i，摩尔分数为 N_i，质量分数为 W_i，则这些量之间存在如下关系：

$$\sum_i n_i = n; \qquad \sum_i w_i = w;$$

$$\frac{n_i}{n} = N_i; \qquad \frac{w_i}{w} = W_i;$$

$$\sum_i N_i = 1; \qquad \sum_i W_i = 1;$$

$$w_i = n_i M_i$$

则数均分子量定义为：

$$\overline{M}_n = \frac{w}{n} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i N_i M_i$$

重均分子量定义为：

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \sum_i W_i M_i$$

如果定义 $Z_i = W_i M_i$，则 Z 均分子量定义为：

$$\overline{M}_Z = \frac{\sum_i Z_i M_i}{\sum_i Z_i} = \frac{\sum_i \overline{W}_i M_i^2}{\sum_i \overline{W}_i M_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^3}{\sum_i n_i M_i^2}$$

用稀溶液黏度法测得的平均分子量为黏均分子量，定义为：

$$\overline{M}_\eta = \left(\sum_i W_i M_i^\alpha\right)^{\frac{1}{\alpha}}$$

式中 α 是指 Mark-Houwink 方程式 $[\eta] = KM^\alpha$ 中的指数。

对于分子量均一的试样，$\overline{M}_Z = \overline{M}_w = \overline{M}_\eta = \overline{M}_n$。对于分子量不均一的试样，则 $\overline{M}_Z > \overline{M}_w > \overline{M}_\eta > \overline{M}_n$。这时我们定义一个多分散系数 d：

$$d = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \left(\text{或 } d = \frac{\overline{M}_Z}{\overline{M}_w}\right)$$

多分散系数 d 是一个常用的表征分子量分布的参数。分子量分布愈宽，d 值愈大，对于单分散试样，$d=1$。

3.7.2 分子量和分子量分布的测定方法

测定分子量的方法很多，包括端基分析法、沸点升高和冰点降低、膜渗透压和光散射等方法，由于测定方法的不同，分子量的含义也不同，因而具有各种不同的数值。凝胶色谱法（GPC）是用于测定聚合物分子量的主要方法之一，这一方法的特点是快速、简便，并可同时得到分子量的各种统计平均值，测定分子量的范围不限。但它不是测定分子量的绝对方法，而是一种相对方法。这一方法的另一特点是可以同时得到分子量分布的数据。此外，还有高效液相色谱法（HLPC）和薄层色谱方法，为测定环氧树脂的分子量和分子量分布提供了特别有效的手段。

第4章　环氧树脂的固化反应、固化剂和促进剂

双酚A型环氧树脂本身很稳定，即使加热到200℃也不变化。但它的反应活性却很大，一般环氧树脂均能在酸或碱等固化剂作用下固化。有的固化过程在很低温度（－5℃）或常温下就可初步完成；有的固化反应却只能在高温下进行。固化过程中往往伴随有放热，放热反过来又促进固化。由于固化过程不放出小分子化合物，所以环氧树脂避免了某些缩聚型高分子树脂在热固化过程中所产生的气泡和产生的收缩缺陷，因而可以不必加压固化，固化产物的性能在很大程度上取决于固化剂和促进剂的种类。由于将固化剂和促进剂分子引入到环氧树脂中，使交联网络间的分子量、形态和交联密度都发生改变，从而使环氧固化物的力学性能、热稳定性和化学稳定性等都发生了显著变化。因此讨论固化剂和促进剂的特性是很有必要的。

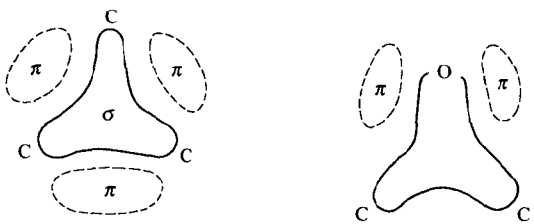
4.1　环氧基的反应性

未固化的环氧树脂是黏性液体或脆性固体，没有什么实用价值，只有与固化剂进行固化生成三维交联网络结构才能实现最终用途。环氧树脂虽然有许多种类，但是固化剂的种类远远超过环氧树脂的种类。由于环氧树脂对固化剂的依赖性很大，所以根据用途来选择固化剂是十分重要的。环氧树脂与固化剂反应，除了一般的脂肪胺和部分脂环胺类固化剂可以在常温下固化外，其他大部分脂环族胺类和芳香胺类以及全部的酸酐类固化剂都需要在较高的温度下经过较长的时间才能发生固化交联反应。为了降低

固化温度，使用促进剂是必要的。适用于胺类或酸酐类固化环氧树脂的促进剂可分为亲核型、亲电型和金属羧酸（或乙酰丙酮）盐三类。环氧树脂的固化反应主要是通过环氧基的开环反应完成的，因此，首先需要对环氧基的结构和它的反应性有所了解。

4.1.1 环氧基的电子云分布及反应活性

环氧树脂的特征在于有反应活性很高的环氧基，这是由三元环的变形能力非常高和电荷的极化引起的。将化学结构近似于乙烯氧化物（环氧乙烷）的电荷分布与同样是三元环化合物的环丙烷对比，如图 4-1 所示，环氧丙烷电子分布均一，而环氧乙烷电荷明显偏向氧原子，这种电荷的偏移使环氧乙烷的反应活性增加。若亲电试剂靠近时就首先攻击氧原子，亲核性试剂靠近则攻击碳原子，并迅速发生反应。

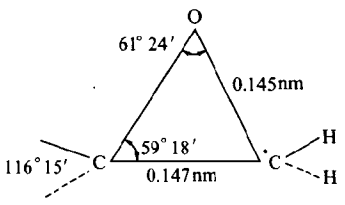


(a) 环氧丙烷　　(b) 环氧乙烷

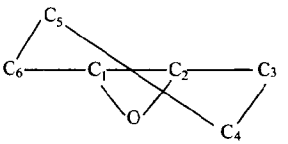
图 4-1　环氧丙烷与环氧乙烷的电子分布

末端环氧基（环氧乙烷）与脂环族环氧化合物的内部环氧基在立体结构上如图 4-2(a)和图 4-2(b)所示的那样，存在着明显的差异，这种差异对它们的反应活性影响极大。在以环乙烯氧化物为代表的内部环氧化物中，C_6、C_1、C_2 及 C_3 四个碳原子处于同一平面上，C_4 和 C_5 两个碳原子在环氧环的背面，突出在 C_6—C_3 平面的上下。因此 C_1 与 C_2 与末端环氧基的碳原子相比，受到非常大的立体阻碍。无此种立体阻碍的末端环氧基化合物，受

到胺或酚盐等亲核试剂攻击而产生的 SN2 反应，是在攻击这类环氧基化合物的环氧环的背面的情况下进行的。如图 4-3 所示，靠 β 开裂生成正常的加成物。与此相对应，在环己烯或环辛烯的环氧化合物等的内部的环氧基，由于受如图 4-2 所示的环氧环的立体阻碍的缘故，其反应活性比末端环氧基化合物的反应活性低得多。



(a) 环氧乙烷

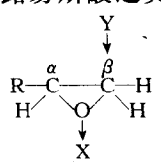


$\angle C_1C_2C_3=\angle C_2C_1C_6=118.5°$
$\angle C_2C_3C_4=\angle C_1C_6C_5=116°$
$\angle C_6C_5C_4=\angle C_5C_4C_3=109.5°$
$\angle OC_2C_3=\angle OC_1C_6=115.5°$
$\overline{C_6C_1}=0.154nm$ $\overline{C_1O}=0.142nm$
$\overline{OC_5}=0.335nm$ $\overline{OC_4}=0.301nm$

(b) 环乙烯氧化物

图 4-2 环氧乙烷和环乙烯氧化物的结构

质子和路易斯酸之类的亲电子试剂攻击氧原子进行加成反应，在这种情况下，生成的碳阳离子越稳定，则越容易进行 α 开裂，异常加成物的生成比例就有增加的倾向。尽管内部环氧化物对碳原子的攻击会产生很大的立体阻碍，但对氧原子的攻击却不成问题，相对于末端环氧会显示出更高的反应活性。



X：亲电试剂　Y：亲核试剂

图 4-3 环氧基开环示意图

4.1.2 异质末端及其影响

迄今为止，所谈及的环氧树脂都是以环氧基为其末端基的，

但是作为讨论对象的缩水甘油型的环氧树脂，由于异常加成反应或闭环不完全等原因（虽然是少数），所以仍可形成如图 4-4 所示的异质末端基。

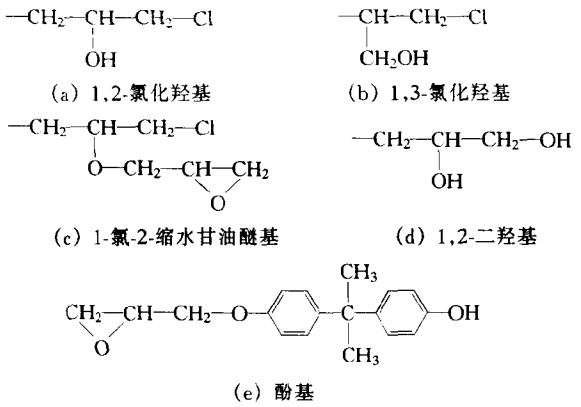


图 4-4　缩水甘油型环氧树脂末端形成的各种异构体

图 4-4(a)～(c)中的有机氯，(a)为正常加成的 ECH 因脱氯化氢不完全而形成的物质，加水分解就可以比较简单地脱去氯化氢，故称为可水解氯（hy-Cl）；图 4-4(b)和(c)为 ECH 异常加成而形成的有机氯，称为结合氯（bound chloride），水解产生 Cl^- 的倾向比可水解氯小得多。由于微量 Cl^- 可能使环氧树脂质量变坏，因此控制总氯含量（可水解氯和结合氯之和）是很重要的。图 4-4(d)末端结构是在回收再用的 ECH 中混入缩水甘油进而起反应形成的，习惯上称之为 α-二元醇端基。图 4-4(e)末端结构是 ECH 未加成而残留下来的酚结构。这些异质末端基不仅影响环氧树脂自身的性状和固化反应性，同时也影响环氧树脂固化物的性能，特别是电性能，故不可忽视。异质末端基的结构不同，产生的影响也不同，但是它们共同的影响是使环氧树脂的环氧当量增加，从而造成固化树脂交联密度的降低。一般说来，环氧当量小的环氧树脂异质末端基的影响效果小，但是随着环氧树脂的

环氧当量的增加，其影响效果不能忽视。

由于末端有机氯产生的 Cl^- 具有腐蚀性，所以用于微细铝配线和其他金属导线的电子领域就成了问题。有机氯不仅有这种负效应，同时还有防止液态环氧树脂结晶以及使环氧树脂凝胶化时间缩短的作用，即促进固化反应的正效应。

在DGEBA树脂中，通常含有 70meq/kg 左右的 α-二元醇结构，有正效应和负效应。就正效应而言，在胺或酸酐固化剂的固化反应中起促进作用，而负效应是使环氧树脂固化物的耐水性降低。就环氧树脂中的酚基末端来说，通常浓度非常低，故其影响可以忽略不计。

总之，环氧树脂中的总氯含量是影响环氧树脂固化物性能的一个很重要的因素，因此，在生产环氧树脂中应尽量降低总氯含量。

4.2 与活泼氢化物的反应

活泼氢化物对环氧化合物的作用先是在环氧基的氧原子上引起质子的亲电子附加，生成氧鎓离子 H_3O^+（Oxonium），此反应非常迅速，在此（H_3O^+）离子的作用下引起亲核性试剂的攻击。活性氢化物对环氧化合物的反应活性顺序如下所示：

羧酸＞酚＞醇

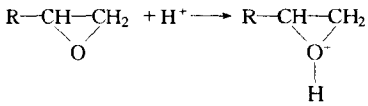
非对称环氧化合物与活性氢化物 HX 的反应式如下：

$$R-CH-CH_2 + HX \longrightarrow \underset{(\text{Ⅰ})}{R-CH(OH)-CH_2X} + \underset{(\text{Ⅱ})}{R-CH(X)-CH_2OH} \quad (4\text{-}1)$$

（Ⅰ）与（Ⅱ）生成物之比因非对称环氧化合物、攻击试剂的构造、酸性和盐性反应而异。（Ⅰ）的生成物是 β 开裂的正常加成物，而（Ⅱ）的生成物是 β 开裂的异常加成物。此附加的正常与异常取决于催化剂的种类，盐基性的反应生成物大都为正常加成

物，在酸性状态下易生成异常加成物。

式（4-1）的反应在酸性条件下质子对环氧化合物的氧原子发动攻击时，生成氧鎓离子。



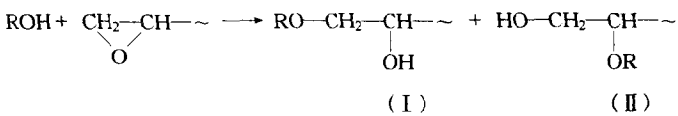
(4-2)

此氧鎓离子取平面构造，当亲核性试剂攻击此平面时，不受R基的定向位阻效应的影响，所以生成一定量的异常加成物（Ⅱ）。

上述反应没有消除像水那样的小分子就能使链增长或在固化剂作用下交联，即通过重排聚合加成反应的类型起作用。因此，这种环氧树脂比其他类型的热固性材料具有更低的固化收缩率。

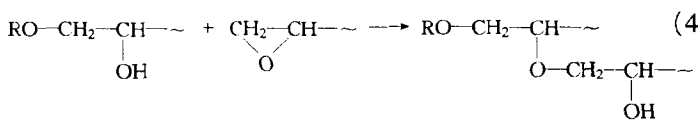
4.2.1 与醇类的反应

醇类化合物是作为亲电试剂来与环氧基反应的，因醇类化合物酸性极弱，即亲电性不大，所以醇类化合物的羟基与环氧基之间在无催化剂存在时，在低于200℃时通常是不反应的。要使其反应，温度须在200℃以上，其反应式为



(4-3)

继续反应直到形成高度交联的聚醚结构

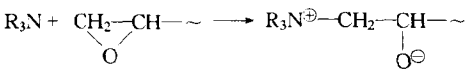


(4-4)

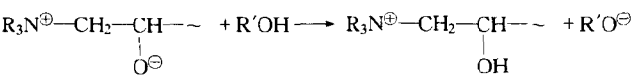
醇类化合物与环氧基的反应活性顺序为：伯醇＞仲醇＞叔醇。

分子链中含有羟基的高分子量环氧树脂当温度在200℃以上时，不加固化剂也能凝胶或固化就是这种反应。

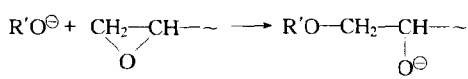
在碱性催化剂作用下，上述反应在100℃左右就可以进行。如在有机碱——叔胺的存在下，醇类化合物与环氧基可进行如下反应，直至生成三维交联网络结构的聚合物。



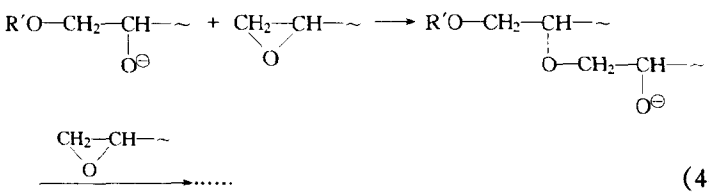
(4-5)



(4-6)



(4-7)



(4-8)

由上述反应可见，叔胺首先进攻环氧基，打开环氧环，生成羟氧负离子，在此基础上与醇类化合物作用，通过离子的转移使醇类化合物变为分子量较低的羟氧负离子（$R'O^{\ominus}$），然后再与环氧基反应，这种反应可以较快地继续进行下去。因此反应速度与醇类化合物的量有关，反应随醇类化合物的量的增加而加快。然而，虽然反应速度与醇量有关，但所加入的醇并不都参加反应，这说明了反应主要是环氧化合物本身的阴离子聚合反应，如式(4-8)所示的反应。

还应注意，并不是所有的叔胺都是有效的催化剂，因为有的叔胺表现出强烈的空间位阻效应，此外与氮原子上的电子云密度也有密切关系。

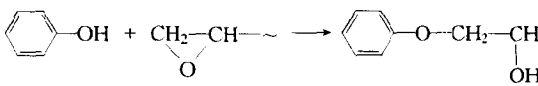
关于在碱催化剂作用下醇类化合物与环氧化合物的反应，除

了上述离子型反应机理外，也有人提出中间复合物机理，即由催化剂、醇和环氧化合物各出一个分子形成中间复合物。还有人认为在 100～140℃时按离子型机理反应，而在 70～100℃时则按中间复合物机理反应。

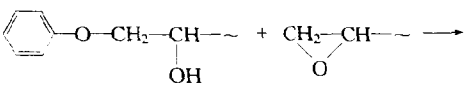
4.2.2 与酚类的反应

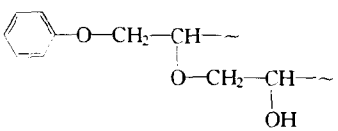
酚与环氧基的反应与醇类相似，但因酚的酸性比醇的酸性大，故酚与环氧基的反应速度较快。

酚与环氧化合物在无催化剂时，在 100℃时未发现有反应发生，在近 200℃时才开始反应。其中包括两种反应，即酚性羟基与环氧化合物的反应，以及酚性羟基打开环氧环后形成的羟基进一步与环氧化合物反应，例如苯酚与环氧基化合物的反应。



(4-9)

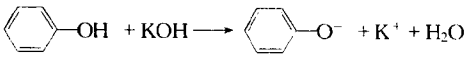




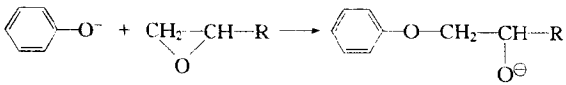
(4-10)

上述反应中环氧化合物的消耗速度比酚快，其中环氧化合物与苯酚的反应约占 60%，而环氧化合物与羟基的反应约占 40%。因为在反应开始时没有羟基基团，只有在苯酚与环氧化合物反应时才有羟基基团出现，故可以认为，苯酚的存在催化了羟基基团与环氧基的反应。

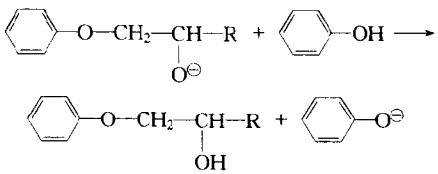
但是在碱性催化剂作用下，在 100℃时则几乎是按苯酚与环氧化合物的反应进行的，实际上排除了羟基基团与环氧化合物的反应。其反应机理一般认为是按离子型机理进行的。见式（4-11）～式（4-13）。



(4-11)



(4-12)

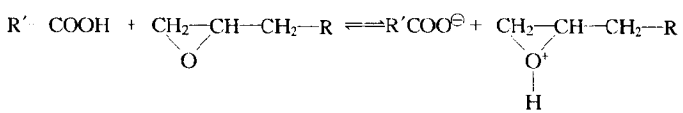


(4-13)

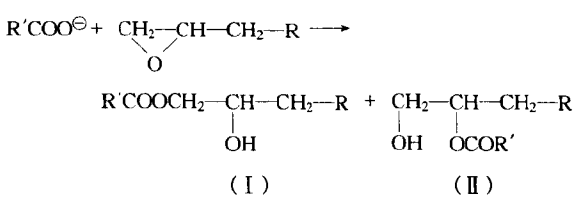
应当指出的是，在碱性催化剂作用下酚与环氧化合物反应时，与醇类的情况不同，如前所述醇与环氧化合物反应后所剩余的醇可以回收，而酚则基本上与环氧化合物的环氧基以等当量配比参加了反应。

4.2.3 与羧酸类的反应

羧酸类化合物与环氧化合物的反应如下式：



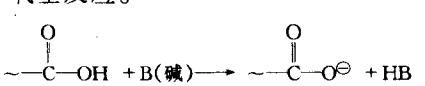
(4-14)



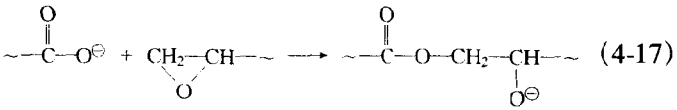
(4-15)

(Ⅰ)　　(Ⅱ)

在用碱性催化剂的情况下，羧酸类化合物与环氧化合物的反应表现出高度的选择性，而且可以在较低的温度下（100～130℃）反应。首先是碱很快与羧酸反应形成羧酸根负离子，在此基础上再与环氧基反应。

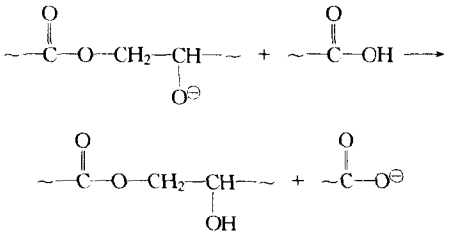


(4-16)



(4-17)

因为烃氧负离子的碱性较羧酸根负离子的碱性强，所以又产生如下反应：



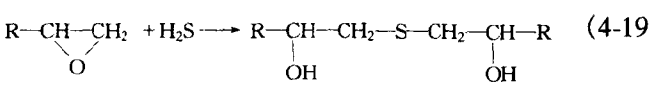
(4-18)

因此，在碱性催化剂的作用下，开始只是羧基对环氧基开环的酯化反应，当有过量的环氧基存在时，则只有羧酸类化合物全部反应掉之后，这时碱性催化剂才能对羟基与环氧基的醚化反应起催化作用，而且使反应更快地进行。

应当指出，在碱性催化剂作用下，醇、酚和羧酸类化合物与苯基缩水甘油醚反应活性大小的顺序为醇＞酚＞羧酸，这和它们的阴离子的碱性大小顺序是一致的。这说明在碱性催化剂存在的情况下，反应的选择性是很强的。有机碱的催化作用更强，且表现出同样的选择性。

4.2.4 与硫醇的反应

硫化氢易与环氧化合物反应，其反应生成物为：



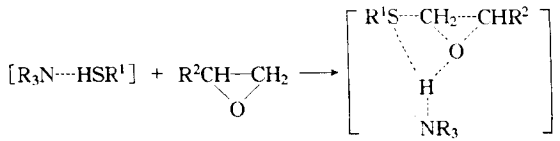
(4-19)

但是一般液体硫醇的反应活性较低，为此需加入适量的催化剂。最近研究发现，若用适当催化剂，比环氧化合物与胺的固化反应更迅速，而且可以在低温下反应。若添加叔胺、吡啶等叔胺类催化剂，会加速环氧化合物与硫醇的反应，在室温下可固化而

不发热。其中叔胺类催化剂的碱性和空间位阻对其固化反应速度影响较大。

此反应机理与醇和酸的反应机理相同，都要经过形成中间复合物的过程。

$$R_3N + HSR' \longrightarrow [R_3N\cdots HSR'] \tag{4-20}$$



$$\longrightarrow R^1SCH_2CHR^2 + NR_3 \tag{4-21}$$

OH

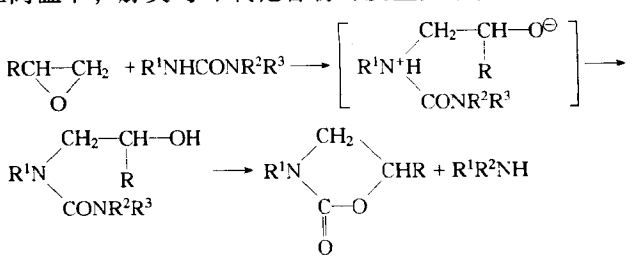
4.2.5 与酰胺、脲类的反应

酰胺（$RCONH_2$）的氢与环氧化合物的反应活性小，乙酰胺或苯甲酰胺与环氧化合物的反应在 KOH、NaOH 或苯二甲酸钠等强碱性催化剂存在下，需在约 150℃ 的高温下发生开环加成反应。一般用聚酰胺在叔胺类有机碱性催化剂作用下，借助聚酰胺中的伯胺和仲胺与环氧化合物发生固化反应。

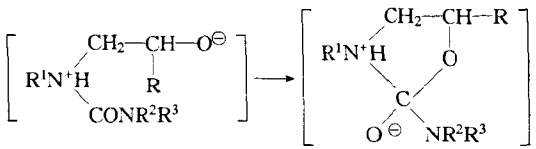
对环氧化合物与磺酸酰胺的反应也有较多的研究报道，其反应机理与羧酸相同。

一般认为氨基酸酰胺的脲类$R^1NHCONR^2R^3$与环氧化合物在高温下发生反应，形成固化物。

在高温下，脲类与环氧化合物可发生如下反应：



（Ⅰ）　　（Ⅱ）



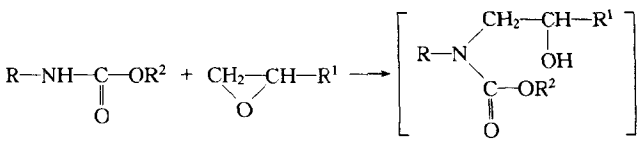
$$\longrightarrow R^1NHCH_2CHOCONR^2R^3 \qquad (4\text{-}22)$$

$$\underset{R}{|}$$

(Ⅲ)

4.2.6 与脲酯和异氰酸酯的反应

脲酯（urethane）与环氧化合物的反应经由羟基乙基尿烷，生成噁唑烷酮。



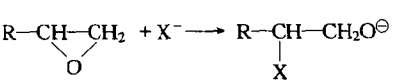
(Ⅰ)

$$\longrightarrow \underset{O=C}{\overset{R-N-CH_2}{\underset{O}{|\quad|}}}CH-R^1 + R^2OH \qquad (4\text{-}23)$$

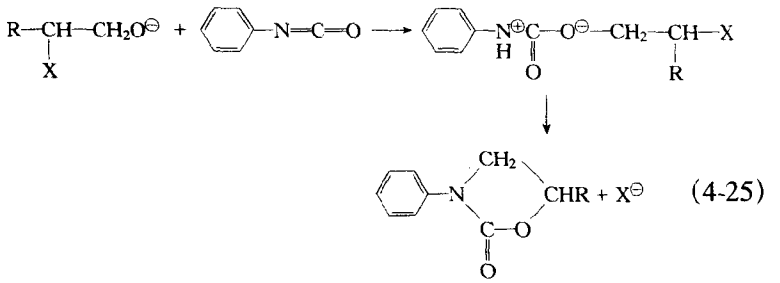
(Ⅱ)

上述反应如不用催化剂，在室温到200℃的温度范围内不会发生，在高温下只发生环氧化合物的单独聚合。只有在叔胺或季铵盐的存在下，脲酯才可以与环氧化合物发生以上反应。

在叔胺催化剂存在下，环氧化合物与异氰酸酯（isocyanate）也不能得到式（4-23）中（Ⅱ）的结构的反应，只能得到异氰酸盐的低分子量聚合物。在高温下离解脲酯时，生成异氰酸盐和醇。有叔胺存在时，异氰酸盐与环氧化合物不生成噁唑烷酮，但是用季铵盐或卤化钾之类的卤化物，在加压下反应时，可以制得噁唑烷酮，其反应机理如下：



(4-24)



(4-25)

4.3 固化剂的概况

固化剂种类繁多，内容甚为繁杂，本节首先对固化剂的概况作一般性的叙述，然后再逐一对各种固化剂进行讨论。

4.3.1 固化剂的种类

图 4-5 给出了整个固化剂体系的一般分类。一般来说，固化剂化合物可以以原来状态单独使用，也可以改性或以共融混合物状态来使用。图 4-5 主要给出了单一的固化剂，关于改性固化剂和共融混合固化剂将在以后各节中再作逐一介绍。

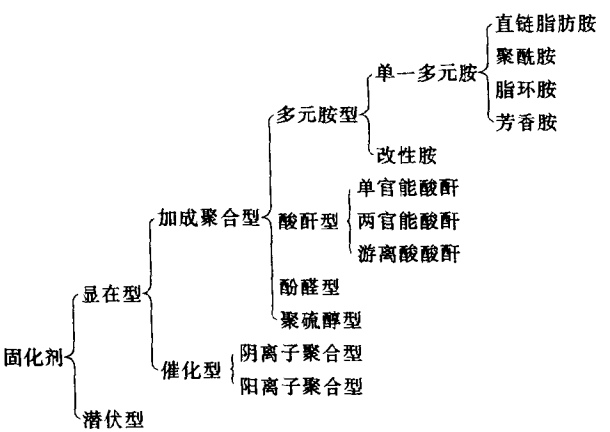


图 4-5 固化剂体系

如图 4-5 所示，在数目众多的固化剂中首先分为显在型和潜

伏型。显在型固化剂即为普通的固化剂；而潜伏型固化剂，则是与环氧树脂以配合的形式在一定温度（25℃）下长期贮存稳定，一旦暴露于热、光、湿气中则容易发生固化反应，潜伏型固化剂基本上是用物理和化学方法封闭其固化剂活性的，简化了环氧树脂的使用方法，其应用范围日益扩大，同时在实际使用上有诸多优点，可以说是研究与开发的重点。

显在型固化剂（以下称为固化剂）分为加成聚合型和催化型。加成聚合即打开环氧树脂中的环氧基环进行加成聚合反应，由于凡是具有两个或两个以上活泼氢的化合物皆可作为固化剂，所以其种类很多。对于这种加成聚合反应，固化剂本身参加到已形成的三维网络结构中，如其用量不足，则固化产物中还存在着未反应的环氧基团。因此，就这类固化剂的加入量来说，有一个合适的配合量。催化型固化剂则以阳离子方式或以阴离子方式使环氧基开环进行加成聚合，而本身不参加到三维网络结构中，因此不存在等当量反应的合适量，增加其用量反使固化反应速度加快，不利于固化产物性能的稳定。潜伏型固化剂也都可以列入到加成聚合型催化剂中，它具有加成聚合型催化剂所不具有的潜伏特性和使用方便性。

加成聚合型固化剂有多元胺、酸酐、多元酚、聚硫醇等。最重要的是多元胺和酸酐。多元胺占全部固化剂的71%，酸酐占全部固化剂的23%。酸酐多以原来状态使用，多元胺从应用角度看多为改性后使用。另外，由于特殊用途的要求，也使用多异氰酸酯和氨基树脂等做环氧树脂的固化剂。

4.3.2 固化剂的固化温度和耐热性

在各种固化剂中固化温度和耐热性有很大差异。一般固化温度高的固化剂可以得到耐热性优良的环氧树脂固化物。对于加成聚合型的固化剂，环氧树脂固化物的耐热性按下列顺序提高：

脂肪族多元胺＜脂环族多元胺＜芳香族多元胺≈酚醛树脂＜酐

催化加成聚合型固化剂的耐热性大体处于芳香族多元胺的水平。阴离子聚合型（叔胺和咪唑类化合物）、阳离子聚合型（BF_3络合物）固化剂的耐热性基本上无大的不同，尽管与双酚A型环氧树脂的反应机理不同，但最后都形成醚键结合的三维网络结构。

因为固化反应是一种化学反应，所以固化温度提高，反应速度加快，凝胶时间缩短。凝胶时间的对数随加热温度的上升，大体呈直线下降。但是值得注意的是，固化温度过高，由于整个固化体系受热不均匀，常常造成环氧树脂固化物交联密度分布不均一，从而使环氧树脂固化物的性能下降。因此，存在固化温度的上限，必须选择对固化速度和环氧树脂固化物性能都有利的温度作为合适的固化温度。按固化温度区分，固化剂可分为四种：①在室温下能固化的低温固化剂；②在室温至50℃固化的室温固化剂；③50～100℃的中温固化剂；④100℃以上的高温固化剂。属于低温固化型的固化剂很少，仅有多元异氰酸酯和聚硫醇两种固化剂；属于室温固化剂的种类很多，如脂肪族多胺、脂环族多胺、低分子量聚酰胺以及改性的芳香胺等；属于中温固化剂的有脂环族多胺、叔胺、咪唑类以及三氟化硼络合物等；属于高温型固化剂的有芳香胺、酸酐、甲阶酚醛树脂、氨基树脂、双氰胺以及酰肼等。

对于高温固化体系来说，固化过程分为两阶段，最初用较低的温度固化，在达到凝胶状态或比凝胶状态稍高的状态（称为预固化，precure）时，用高温加热进行后固化（postcure）。

4.3.3 固化剂的结构与特性

如上所述，固化剂的种类不同，固化温度也不同，因此环氧树脂固化物的耐热性会产生很大差别。在同一类中即使具有相同官能团的固化剂，因其化学结构不同，其特性也不同，所得环氧树脂固化物亦有不同。以典型的多元胺固化剂为例，尽管官能基

团相同，但由于化学结构不同，固化剂的性状和环氧树脂固化物的性能均不同。

多元胺类固化剂的性状，按顺序排列如下：

［色　相］（优）脂环族→脂肪族→酰胺→芳香胺（劣）

［黏　度］（低）脂环族→脂肪族→芳香族→酰胺（高）

［适用期］（长）芳香族→酰胺→脂环族→脂肪族（短）

［固化性］（快）脂肪族→脂环族→酰胺→芳香族（慢）

［刺激性］（强）脂肪族→芳香族→脂环族→酰胺（弱）

多元胺固化 DGEBA 树脂的物性优劣顺序：

［光　泽］（优）芳香族→脂环族→聚酰胺→脂肪族（劣）

［柔软性］（软）聚酰胺→脂肪族→脂环族→芳香族（刚）

［粘接性］（优）聚酰胺→脂环族→脂肪族→芳香族（良）

［耐酸性］（优）芳香族→脂环族→脂肪族→聚酰胺（劣）

［耐水性］（优）聚酰胺→脂肪族→脂环族→芳香族（良）

4.3.4　各种用途不同的固化剂

不同种类的固化剂有不同的用途，如图 4-6 所示。一般固化剂按用途可分为常温固化和加热固化两大类。如前所述，环氧树

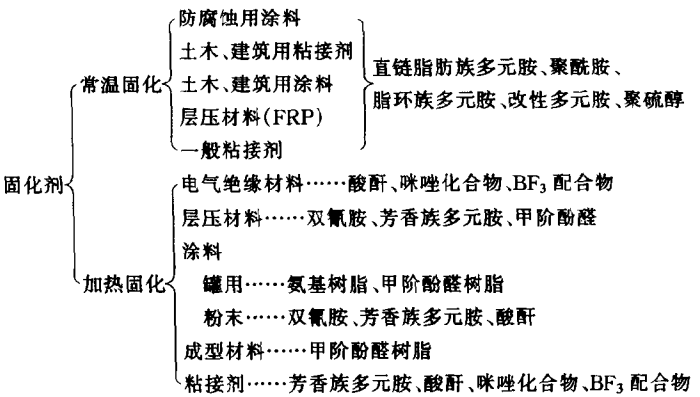


图 4-6　各种固化剂的用途

脂高温固化时其固化物的性能优良。但是在土木、建筑中使用的涂料和胶黏剂等由于加热困难，影响施工，常常需要在室温条件下进行固化，所以大都使用脂肪胺、脂环族胺以及低分子量聚酰胺等，尤其是在冬季使用涂料和胶黏剂，不得不与多异氰酸酯并用或使用有恶臭味的聚硫醇。

至于中温和高温固化剂，则应以被着体的耐热性及环氧树脂固化物的耐热性、它们之间的粘接性和耐化学药品性等为基准来选择使用。选择的重点为多元胺和酸酐。脂肪族多元胺固化物由于具有 $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-\overset{|}{N}-$ 键，其粘接性、耐碱性及耐水性均优良。芳香族多元胺在耐化学药品性方面也是优良的。由于氨基的氮原子与金属易形成氢键，所以具有优良的防锈效果，胺浓度愈高，防锈效果愈好。由于酸酐和环氧树脂形成酯键，因而对有机酸和无机酸显示出更高的抵抗力，介电性能等也超过多元胺。

4.4 胺类固化剂

4.4.1 多元胺类固化剂

多元胺类固化剂种类众多，如图 4-7 所示。

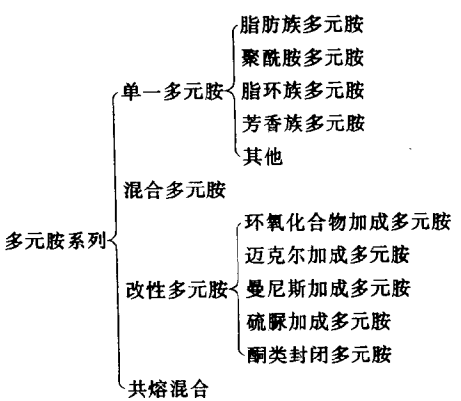
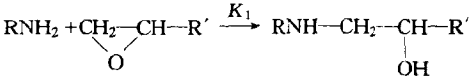
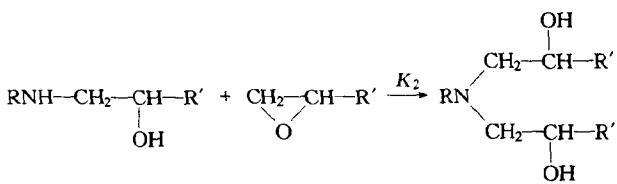


图 4-7 多元胺固化剂的分类

多元胺分为四种，这里特别值得指出的是改性多元胺。改性多元胺是在不损害原来多元胺性能的前提下，为了使用方便和改善环氧树脂固化物的性能而对多元胺进行改性得到的改性物，即按照其应用目的而进行的化学改性。根据改性方法可分为环氧化合物加成的多元胺、迈克尔加成的多元胺、曼尼斯加成的多元胺、硫脲加成的多元胺和酮封闭的多元胺（即酮亚胺）。多元胺固化剂除了单独使用或者改性外，还可以混合使用。由于多元胺的混合而使多元胺混合物的熔点降低，使之易与环氧树脂互融，从而方便了使用。

（1）多元胺固化剂的固化反应　伯胺与环氧树脂反应，首先是伯胺的活泼氢与环氧基反应，本身生成仲胺，再进一步与环氧基反应生成叔胺，最后形成交联网络结构：





反应中生成的叔胺具有催化机能。因伯胺与仲胺易发生反应，加之本身的空间位阻效应，其催化机能一般是难以发挥的。

这种类型的反应进行的状况，因固化剂化学结构与碱性的不同而有相当大的区别，如对脂肪胺，K_1/K_2 约为 2。此时，在与伯胺反应优先的情况下，链增长反应和基于仲胺的交联反应平行地进行。但是，对于芳香胺，K_1/K_2 可高达 7～12。基于伯胺的反应的链增长反应占绝对的优势，因此就决定了环氧树脂与脂肪胺反应中 B 阶段时间短，而与芳香胺反应却有较长的 B 阶

段。路易斯酸对此类反应能起促进作用，促进作用的大小受路易斯酸的 pK_a 值的支配。

(2) 单一多元胺的种类和特性　表 4-1 列出了有代表性的多元胺的化学结构与性质，表 4-2 为与环氧树脂配合的固化剂的固化条件、性能及用途。

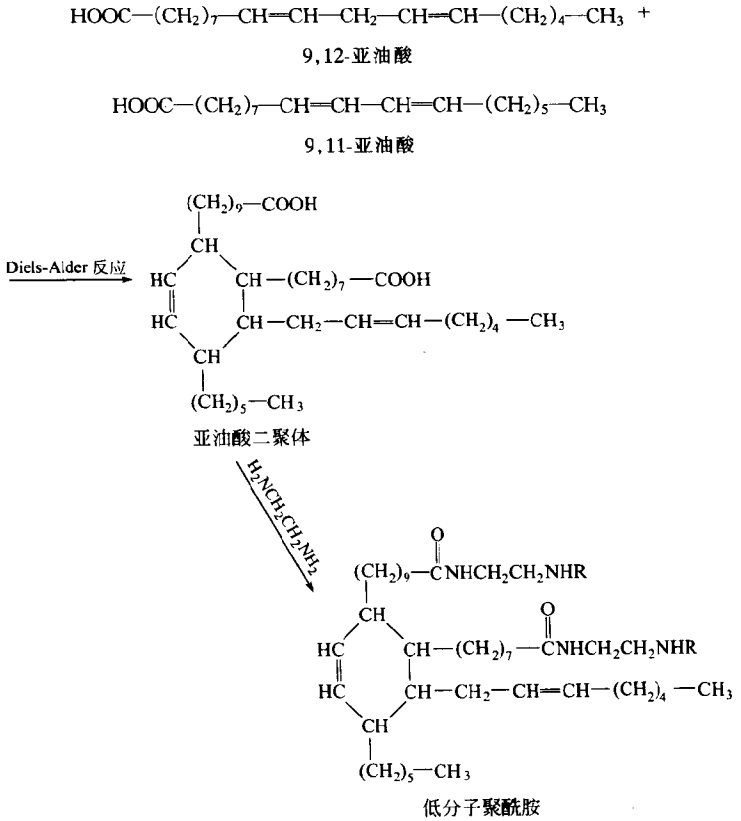
① 直链脂肪族多元胺　直链脂肪族多元胺的最大缺点是对皮肤有较强的刺激性，但随着分子量的增大，蒸气压逐渐降低而毒性变小。这类固化剂在常温下可固化，与其相适应的添加剂量为理论量或接近理论量。如含有叔胺结构时，其用量要减少。活泼氢的量愈少，适用期愈短，放热量则愈大。为了加快固化速度或在室温以下使之固化，则必须添加促进剂，例如酚类、DMP-30 等，均有一定效果。

伯胺的活泼氢与空气中的二氧化碳反应生成碳酰胺，此时，在常温下与环氧基的反应受阻，加热分解则可使反应继续进行，同时加入促进剂具有阻止碳酰胺形成的作用。

一般用直链脂肪胺固化的环氧树脂产物具有韧性好、粘接性优良的特点，而且对强碱和若干种无机酸有优良的抗腐蚀性，但耐溶剂性不一定能满足要求。

② 聚酰胺　这里所说的聚酰胺是一种改性的多元胺，常常由亚油酸二聚体和脂肪族多元胺反应制得，如与乙二胺或二乙烯三胺反应生成的是一种琥珀色黏稠状树脂，如下页反应式。

反应式中 R 可以是氢原子或亚油酸二聚体。这种低分子聚酰胺的相对分子质量通常在 500～9000 之间，其性质差别很大，这主要取决于：a. 多元胺的性质；b. 胺与亚油酸二聚体的比例；c. 第三种改性成分的量。改性在通用多元胺过量状态下，随胺与亚油酸二聚体的摩尔比的下降，分子量增加，胺值降低，胺值是聚酰胺的主要性质。为了改善环氧树脂的相容性和光泽，往往需要加入第三组分。

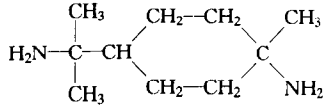
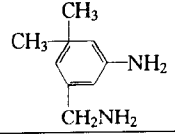
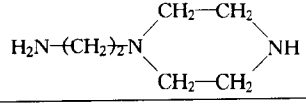
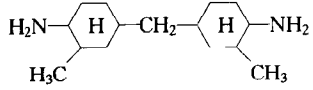
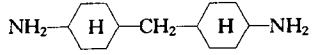


聚酰胺最大特点是添加量的容许范围比较宽，以 DGEBA 树脂为例，聚酰胺用量范围在 60～150 份，固化物的机械性能比较均衡，耐热冲击性优良，对范围很广的各种材料具有优良的粘接性。固化物的性能也因聚酰胺的胺值和加入量而有所不同，如胺值增加，则固化物的热变形温度 HDT 也增加。聚酰胺的加入量增加，则固化物的可挠性和冲击强度提高，而 HDT 则降低。聚酰胺虽然是常温固化剂，但如果固化温度提高，因固化物的交联密度增加，其性能也能提高。

表 4-1　多元胺固化剂的化学结构与性质

类别	名　称	略　称	化　学　结　构	室温状态	黏度/Pa·s	熔　点/℃
脂肪胺	二乙烯三胺 （二亚乙基三胺）	DETA	$H_2N—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle H}{\underset{\vert}{N}}—CH_2—CH_2—NH_2$	液态	0.005	
	三乙烯四胺 （三亚乙基四胺）	TETA	$H_2N—CH_2—CH_2—\overset{\displaystyle H}{\overset{\vert}{N}}—CH_2$ $H_2N—CH_2—CH_2—\underset{\displaystyle H}{\underset{\vert}{N}}—CH_2$	液态	0.019	
	四乙烯五胺 （四亚乙基五胺）	TEPA	$H_2N—CH_2—CH_2—(NHCH_2—CH_2)_3—NH_2$	液态	0.001	
	二乙烯丙二胺 （二乙氨基亚丙胺）	DEPA	$H_3C—H_2C$ $\quad\quad\diagdown$ $\quad\quad N—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$ $\quad\quad\diagup$ $H_3C—H_2C$	液态	—	
聚酰胺—多胺		—	—	—	基于胺值不同，可由半固态至液态	半固态（胺值 90%） 液态（1.0～2.5 Pa·s，胺值 600）

续表

类别	名　称	略　称	化学结构	室温状态	黏度/Pa·s	熔　点/℃
脂环胺	孟烷二胺	MDA		液态	0.019	
	异佛尔酮二胺	IPDA		液态	0.018	
	N-氨乙基哌嗪	*N*-AEP		液态	—	
	3,9-双（3-氨丙基）-2,4,8,10-四氧杂螺十一烷加合物	ATU加合物	—	液态	因加合物种类而异	
	双(4-氨基-3-甲基环己基)甲烷	Laromin C-260		液态		
	双(4-氨基环己基)甲烷	ワソウミンHM		固体	0.06	40

续表

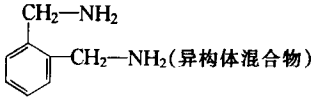
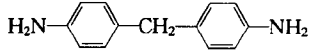
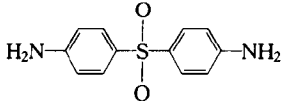
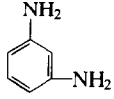
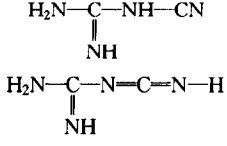
类别	名　称	略　称	化　学　结　构	室温状态	黏度/Pa·s	熔　点/℃
芳香胺	间苯二甲胺	*m*-XDA		结晶体液体	—	
	二氨基二苯基甲烷	DDM		固体		89
	二氨基二苯基砜	DDS		固体		175
	间苯二胺	*m*-PDA		固体		62
其他	双氰胺	DICY		固体		207～210
	己二酸二酰肼	AADH	$H_2NHN—CO—(CH_2)_4—CO—NHNH_2$	固体		180

表 4-2 DGEBA 树脂与多元胺固化剂的固化条件、性能及用途

类 别	略 称	胺 当 量	适 用 期①	标准固化条件
脂肪胺	DETA	20.6	20min	常温,4d～100℃,30min
	TETA	24.4	20～30min	常温,4d～100℃,30min
	TEPA	27.1	20～40min	常温,7d～100℃,30min
	DEPA	65	1～4h	65℃,4h～115℃,1h
聚酰胺一多胺	—	90～600	0.5～4h 因胺值而不同	常温,7d～60℃,2h
脂环胺	MDA	42.5	6h	80℃,2h～130℃,30min
	IPDA	41	1h	80℃,4h～150℃,1h
	N-AEP	43	20～30min	常温,3d～200℃,30min
	ATU 加合物	45～133	1～2h	常温,7d～60℃,2h
	Laromin C-260	60	3h	80℃,2h+150℃,2h
	ワンクンHM	53		60℃,3h+150℃,2h
芳香胺	*m*-XDA	34.1	20min	常温,7d～60℃,1h
	DDM	49.6	8h	80℃,2h+150℃,4h
	m-PDA	34	6h	80℃,2h+150℃,4h
	DDS	62.1	约 1 年	110℃,2h+200℃,4h
其他	DICY	20.9	6～12 月	160℃,1h～180℃,20min
	AADH			

续表

类别	略称	热变形温度/℃	特点		用途			
			优点	缺点	粘接	层压	浇铸	涂料
脂肪胺	DETA	90～125	低黏度、室温速固化、各种机械性能均衡	适用期短、白化现象、毒性(分子量愈小毒性愈大)	○	○	○	○
	TETA	98～124			○	○	○	○
	TEPA	115			○	○	○	○
	DEPA	85	室温固化、长的适用期、低温性能、电性能	耐热性低、耐化学药品性差、毒性	○	○	○	×
聚酰胺—多胺	—	55～113	配比范围宽、机械性能均衡、粘接性、耐水性	耐热性低、耐化学药品性差	○	×	×	○
脂环胺	MDA	148～158	低黏度、耐热性、耐稳定性	因吸收 CO_2 出泡	○	○	○	×
	IPDA		与 MDA 同	与 MDA 同在室温下只固化至 B 阶段	×	○	○	×
	N-AEP	110～120	与 DATA、TETA 同冲击性	与 DATA、TETA 同	×	○	○	×
	ATU 加成物	55～81	适用期长、速固化、配比宽、挠性、粘接性、透明无色固化物	耐热性低	○	×	○	○
	Laromin C-260	155～160	耐热性、高温机械性、高温电性能		×	○	○	○
	ワングンHM	150			×	○	○	○
芳香胺	*m*-XDA	130～150	常温固化、使用期长、耐热	因吸收 CO_2 而发泡	○	×	×	×
	DDM	150	耐热性、电性能、耐化学药品性	混合操作、固化物着色	○	○	○	○
	m-PDA	150	类似 DDM	类似 DDM	○	○	○	×
	DDS	180～190	适用期长、耐热性	混合操作、配合物高黏	○	○	○	×
其他	DICY	125	潜伏性、半固化物贮存稳定	混合操作、高温固化	○	○	×	○
	AADH		潜伏性、可挠性	混合操作				

① 室温、样品量 100g。

聚酰胺与脂肪族多元胺比较，耐水性优良，但耐热性和耐溶剂性较差。

③ 脂环族多元胺　多元胺由于氨基的结合形式和反应活性不同，所以与环氧树脂所生成的固化物的性能区别很大。从性能上来看不是属于脂肪族多元胺，就是属于芳香族多元胺。若属于直链脂肪族多元胺，则氨基通过甲基连在脂环上（如 MDA、IPDA、ATU 加成物）；若属于芳香族多元胺，由氨基直接连在脂环上，即为芳香族多元胺加氢结构的多元胺（如 C-260 及 HM 等）。但有趣的是在化学结构上属于芳香胺的 *m*-XDA，却在反应活性上像脂肪胺，而固化物的性能像芳香胺。

④ 芳香族多元胺　芳香族多元胺指胺基直接与芳香环相连接的胺类固化剂，与脂肪族多元胺相比有如下特点：a. 碱性弱；b. 反应受芳香环空间位阻影响；c. 固化过程中形成 B 阶段的时间长，因此必须加热才能进一步固化。另外，芳香族多元胺在 B 阶段形成具有熔融性的硬而脆的固体，因此反应速度大幅度下降。这个特点特别适合于干式层压制品、成型材料以及粉末涂料的制品。芳香族多元胺为固体，与环氧树脂混合时往往需要加热，因此使用期短。为了克服这一缺点，常常做成熔融-过冷物、共熔混合物、改性物或芳胺溶液等来使用。最佳使用量为化学理论量或稍过量，加入少量促进剂（酚类、叔胺等均可）。固化分两个阶段，第一阶段为抑制放热，在较低温度下进行，第二阶段要想达到最高性能，必须在高温下进行。第一阶段固化所得到的环氧树脂固化物性能不如第二阶段固化所得到的环氧树脂固化物性能。

芳香族多元胺环氧树脂体系的固化物比脂肪胺体系的固化物在耐热性、耐化学药品性方面优良。与以后章节中介绍的酸酐体系的固化物相比，在耐化学药品性（特别是耐碱性）方面更优良，只是耐热性稍差一些。

⑤ 其他胺类

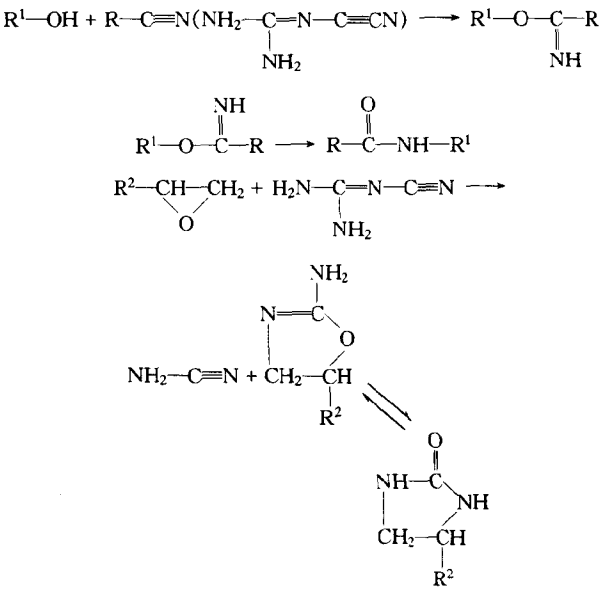
a. 双氰双胺（DICY） 它的固化机理十分复杂，除了四个活泼氢参加反应以外，氰基（—CN）在高温下还可以与羟基或环氧基发生反应，并具有催化型固化剂的作用。因此，虽然化学理论用量约为 11 份，但实际上用量为 4～8 份。其环氧树脂固化物的性能与双氰双胺固化剂添加量的多少有较大关系。

双氰双胺作为环氧树脂固化剂时的固化反应温度较高，为了降低其固化反应温度，常常加入叔胺、咪唑、脲及其衍生物和硫脲及其衍生物等促进剂。加入这些促进剂后，有的贮存适用期受到较大影响（贮存时间大大缩短），而有的贮存适用期与双氰双胺/环氧体系一样长。

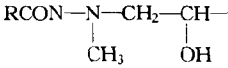
作者曾对双氰双胺/环氧树脂体系的固化反应和固化物结构，以及在叔胺催化剂作用下固化温度和组成，叔胺/双氰双胺/环氧树脂体系的固化反应机理等都进行过深入研究。研究结果表明：在双氰双胺/环氧树脂体系中，固化反应主要是在温度高于 160℃以上时发生，双氰双胺上的活泼氢与环氧基的开环加成反应，形成 *N*-烃基氰基胍。在此过程中双氰双胺有部分离解生成三聚氰胺，此时的离解反应是与固化反应同步进行的。其中高分子量的环氧树脂对三聚氰胺的溶解度较大，因而固化物无沉淀物出现，而低分子量的环氧树脂对三聚氰胺的溶解度较小，固化物底部出现白色沉淀物。在高分子量环氧树脂/双氰胺固化的 DSC 曲线上仅有一个转变吸收峰，而在低分子量环氧树脂/双氰胺固化的DSC 曲线上则有三个转变峰，作者认为第二个转变是由未完全溶解的三聚氰胺发生进一步离解生成的氰基胺（$N{\equiv}C{-}NH_2$）引起的。环氧树脂分子量增加，一方面使环氧树脂/双氰胺固化体系中反应热增加，另一方面体系中羟基含量增加，从而使固化物中刚性的酰胺键结构也随之增加。

在叔胺/双氰双胺/环氧树脂体系中，与其他叔胺类促进剂促

进的胺固化环氧树脂体系一样，它也存在双氰双胺上的氨基与环氧基的取代加成反应和在叔胺催化作用下环氧基的醚化反应。温度较低（<140℃）时，只能在伯氨基上进行单取代加成反应，而且反应速率较慢；温度较高（>140℃）时，双氰双胺不仅在其仲氨基上可进行双取代加成反应，而且它的氰基也可以与羟基或环氧基（这与其他胺类体系不同）发生如下反应：

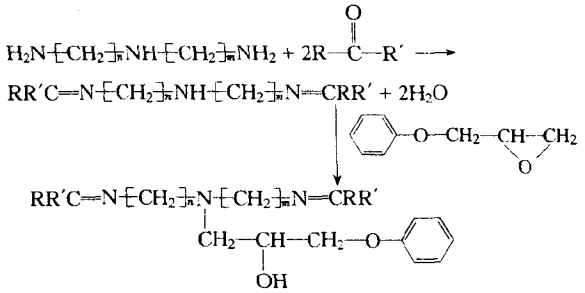


b. 有机酰肼——乙二酸二酰肼（AADH） AADH 在常温下与环氧树脂的配合物贮存稳定，只有在加热后，才可以缓慢溶解发生固化反应，也可以加入叔胺、咪唑等促进剂加快其固化反应。

c. 氨基-亚胺化合物 如 ，它在室温下与环氧树脂复配物贮存稳定，加热时分解为叔胺和异氰酸酯起固化作用的固化剂化合物。根据原料来源的不同可制得固体和液

体的产品。它本身可单独作固化剂，也可以作为双氰胺/环氧树脂体系和酸酐/环氧树脂体系的促进剂来使用。

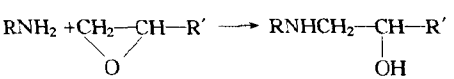
d. 酮亚胺化合物　是由脂肪族多元胺（如 DETA 和 TETP）和酮（如 MEK 等）合成的，而且酮亚胺中残存的多元胺必须用单环氧化合物封闭，其反应式如下：



含有酮亚胺的环氧树脂配合物，如涂成薄膜，吸收空气中的水分，按上述反应式逆向进行，再生成多元胺，此时在室温下即可固化，而且固化速度不太快，适用期不像其他潜伏性固化剂那样长，充其量只有 8h 左右。加入水或叔胺做促进剂，则可加快固化速度。固化物的性能与多元胺环氧树脂固化物的性能基本相同。

(3) 改性多元胺　由于单独使用多元胺对人的皮肤和黏膜有刺激性，与环氧树脂配比要求严格，碱性强而易与空气中的 CO_2 生成盐等弊病，所以经常使用改性多元胺。下面介绍几种重要的改性多元胺。

① 环氧化合物加成多元胺　将过量的多元胺与单环氧化合物或双环氧化合物反应而得到的改性多元胺，生成物通常为胺加成物：



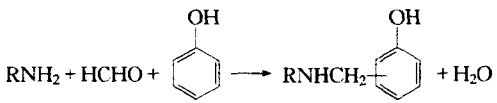
因为加成物分子量增大，沸点和黏度增高，对人的皮肤和黏膜的刺激性随之大幅度减小。同时由于加成反应生成羟基，提高了固

化反应活性。有代表性的这类加成物是 DETA 与苯基缩水甘油醚或与低分子量的 DGEBA 树脂的加成物。

② 迈克尔加成的多元胺　胺的活泼氢对 α、β 不饱和链能迅速加成反应，称为迈克尔（Michael）加成反应。基于这个反应是在氨基上进行的加成反应，因此改善了改性多元胺的刺激性和对环氧树脂的相容性，特别是丙烯腈的加成反应称为腈乙基化（cyanoethylation），在延缓反应活性和改善相容性方面是非常有效的。

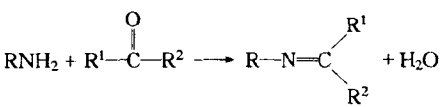
$$RNH_2 + CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N \longrightarrow RNHCH_2{-}CH_2CN$$

③ 曼尼斯加成的多元胺　曼尼斯（Mannich）反应为多元胺、福尔马林以及苯酚的缩合反应。此反应物可大幅度改善固化特性，能够低温固化。这种改性固化剂的性质，根据胺和酚的种类以及它们的配比不同而不同。



④ 硫脲加成的多元胺　由于硫脲的加成使多元胺化合物的低温固化特性得到改善，这种改性多元胺固化剂可使环氧树脂用于冬季野外施工。

⑤ 酮类封闭的多元胺　酮类封闭的多元胺即酮亚胺，是一种潜伏性固化剂。从改性角度来说，酮亚胺是由氨基和羰基反应生成的。



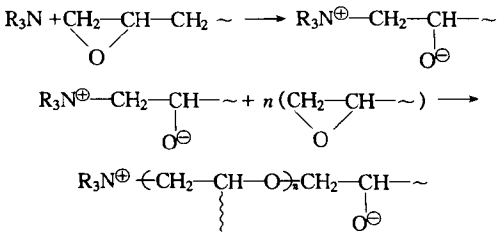
此类化合物遇水即分解再次生成胺，当将此类化合物混合于环氧树脂中涂于被涂体上形成薄膜，该膜吸收空气中的水分引起酮亚胺生成多元胺而使薄膜迅速固化。如果涂膜太厚，则反应不易进行，此时体系中加入适量的水是必要的。

(4) 共熔混合多元胺　芳香族多元胺（如间苯二胺、4,4′-

二氨基二苯甲烷、4,4′-二氨基二苯砜），当与环氧树脂混合时难以形成均一体系，因此需要进行加热才能使芳香族多元胺均匀地分散于环氧树脂中，但是加热会使实际使用期变短。为了解决这一问题，人们常采用共熔混合的办法，这样可以使单一芳香胺的熔点降低，甚至当两个熔点都较高的芳香胺共熔混合后可以变成液体。最普通的方法是用60%～75%的间苯二胺（*m*-PDA）和40%～25%的4,4′-二氨基二苯甲烷（DDM）混合而得到共熔混合物，用它固化的环氧树脂固化物的性能与单独使用芳香族多元胺固化的环氧树脂固化物的性能相比没有什么差别。

4.4.2 叔胺及咪唑类固化剂

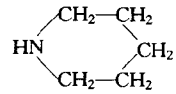
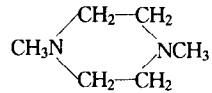
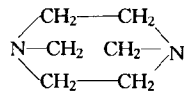
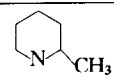
（1）叔胺类固化剂　叔胺属于碱性化合物，是阴离子型的催化型固化剂。它与环氧树脂的固化反应机理如下：



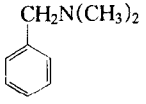
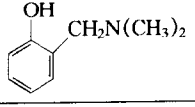
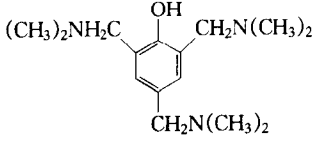
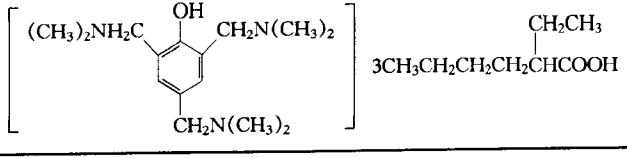
叔胺类固化剂具有固化剂用量、固化速度和固化物性能变化较大，固化时放热较大的缺点，因此不适应于大型浇铸，也不应单独使用。表4-3给出了具有代表性的叔胺类固化剂。

表4-3给出的叔胺类固化剂是属于阴离子聚合催化型的叔胺化合物。用叔胺类化合物作为固化剂固化的DGEBA树脂的热变形温度（HDT）如图4-8所示。显然不同胺类固化剂在不同温度下进行固化，其固化物的HDT亦不同，可见固化温度的影响是很显著的。即使同一种固化剂在不同温度下固化，其固化物的HDT也相差较大。固化温度90℃时，所有叔胺类固化环氧树脂的HDT值最大；如果固化温度超过这一温度，HDT反而下降。

表 4-3　具有代表性的叔胺类固化剂

类别	名　称	略　称	化　学　结　构
脂肪胺	直链二胺	—	$(CH_3)_2N(CH_2)_nN(CH_3)_2$
	直链叔胺	—	$(CH_3)_2N(CH_2)_mCH_3$
	四甲基胍	TMG	$(CH_3)_2NC(=NH)N(CH_3)_2$
	叔烷基单胺	—	$N[(CH_2)_nCH_3]_3$
	三乙醇胺	TEA	$N(CH_2CH_2OH)_3$
脂环胺	哌啶	—	
	N,*N*′-二甲基哌嗪	—	
	三亚乙基二胺	—	
杂环胺	吡啶	Pyr	
	甲基吡啶	MPyr	

续表

类别	名　称	略　称	化　学　结　构
杂环胺	1,8-二氮双环(5,4,0)-7-十一烯	DBU	—
芳香胺	苄基二甲胺	BDMA	
	2-(二甲氨基甲基)苯酚	DMP-10	
	2,4,5-三(二甲氨基甲基)苯酚	DMP-30	
	DMP-30 的三-2-乙基己酸盐	—	

叔胺类固化剂固化环氧树脂的固化物，其 HDT 与咪唑类化合物或三氟化硼配合物固化环氧树脂固化物的 HDT 相比是非常低的。这可能是叔胺的分解使链增长受阻之故。

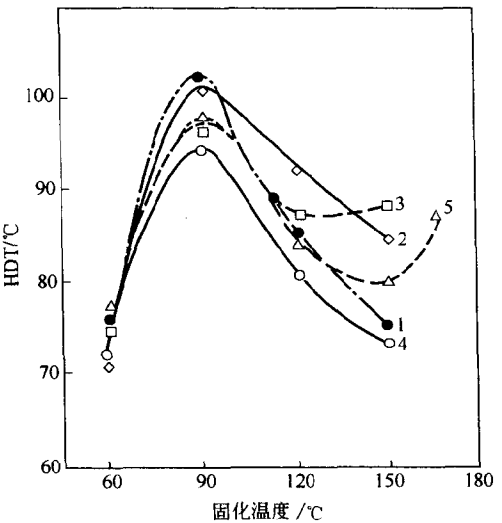


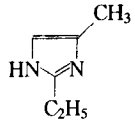
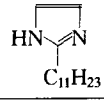
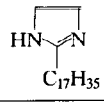
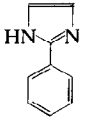
图 4-8 固化温度对 HDT 的影响［固化剂添加量：5%（摩尔），固化时间 30h］

1—*N*,*N*-二甲基正己胺；2—*N*,*N*-二甲基环己基胺；3—*N*,*N*-二甲氨基甲基甲酚；4—*N*,*N*-二甲基苄胺；5—*N*,*N*-二甲氨基甲基苯酚

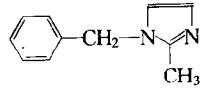
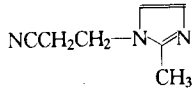
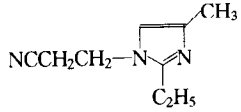
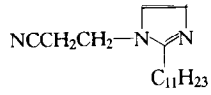
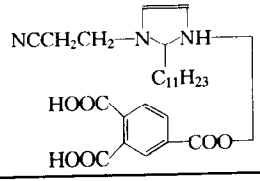
（2）咪唑类固化剂　咪唑类化合物是一种新型固化剂，可在较低温度下固化而得到耐热性优良的固化物，并且具有优异的力学性能。国际市场上提供了多种咪唑类衍生物，其代表性的品种如表 4-4 所示。

咪唑类化合物的反应活性根据其结构不同而有所不同。一般来说，碱性愈强，固化温度愈低，在结构上不受 2 位取代基的影响，而受 1 位取代基的影响比较大，这样就形成了仲胺或叔胺。这是因为 1 位上的氢与 3 位上的氮不能共振所致。

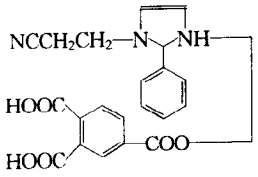
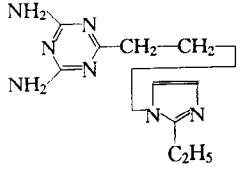
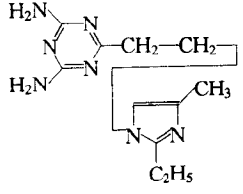
表 4-4　有代表性的咪唑化合物的结构与特性

名　称	略　称	化　学　结　构	熔点/℃	沸点/℃	外　观	凝胶时间①/h	适用期②
2-甲基咪唑	2MZ		137～145	177～178 (5.3kPa)	淡黄色 粉末	0.28 (0.81)	3.5h
2-乙基-4-甲基咪唑	2E4MZ		—	160～166 (2.7kPa)	淡黄色液体或固体	0.70 (1.92)	9h
2-十一烷基咪唑	$C_{11}Z$		70～74	217 (0.8kPa)	白色粉末	1.66 (4.41)	5d
2-十七烷基咪唑	$C_{17}Z$		86～91	233～236 (0.4kPa)	白色粉末	2.97 (4.28)	40d
2-苯基咪唑	2PZ		137～147	197～200 (0.9kPa)	淡桃色或白色粉末	1.27 (1.55)	—

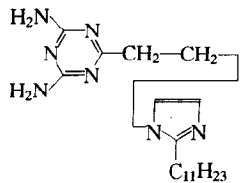
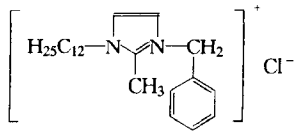
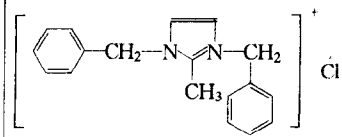
续表

名　称	略　称	化　学　结　构	熔点/℃	沸点/℃	外　观	凝胶时间①/h	适用期②
1-苯甲基-2-甲基咪唑	$1B_2MZ$		—	118～120 (2.7kPa)	淡黄色液　体	1.16 (4.39)	10h
1-氰乙基-2-甲基咪唑	2MZ-CM		53～56	分解	白色粉末	1.08 (1.46)	—
1-氰乙基-2-乙基-4-甲基咪唑	$2E_4MZ$-CN		—	分解	淡黄色液　体	2.02 (6.38)	6d
1-氰乙基-2-十一烷基咪唑	$C_{11}Z$-CN		45～50	分解	白色粉末	5.52 (8.19)	—
偏苯三酸1-氰乙基-2-十一烷基咪唑盐	$C_{11}Z$-CNS		180～182	分解	白色粉末	8.64 (—)	11d

续表

名　称	略　称	化　学　结　构	熔点/℃	沸点/℃	外　观	凝胶时间①/h	适用期②
偏苯三酸1-氰乙基-2-苯基咪唑盐	2PZ-CNS		180～182	分解	白色粉末	4.45 (6.34)	—
2,4-二氨基-6-[2′-乙基咪唑基]乙基顺式三嗪	2MZ-Azine		247～251	分解	白色粉末	1.66 (2.08)	48d
2,4-二氨基-6-[2′-乙基-4′-甲基咪唑基]乙基顺式三嗪	2E4MZ-Azine		215～225	分解	白色粉末	2.03 (—)	18d

续表

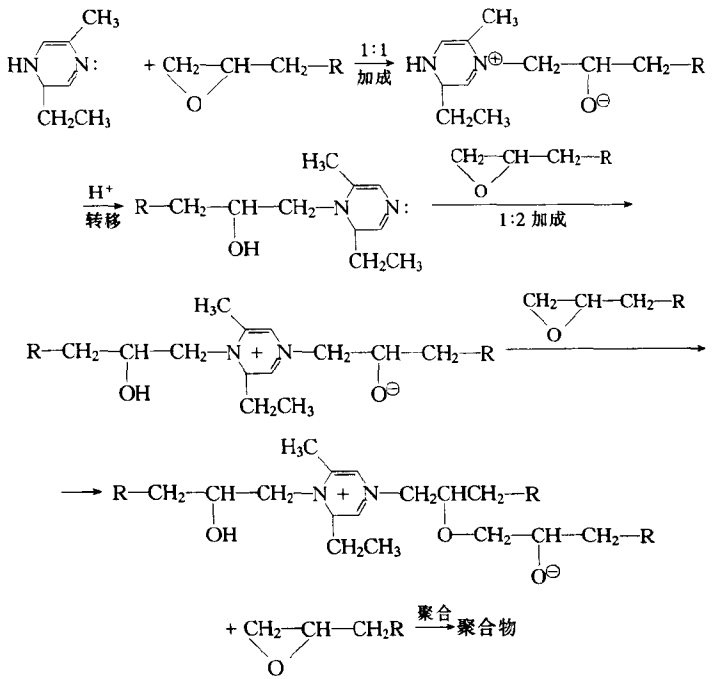
名　称	略　称	化　学　结　构	熔点/℃	沸点/℃	外　观	凝胶时间①/h	适用期②
2,4-二氨基-6-[2′-十一烷基咪唑基]乙基顺式三嗪	$C_{11}Z$-Azine		184～188	分解	白色粉末	2.49 (—)	13d
1-十二烷基-2-甲基-3-苯甲基咪唑的氯化物	SFZ		56～66	—	黄褐色石蜡状固体	330 (—)	180d 以上
1,3-二苯甲基-2-甲基咪唑的氯化物	FFZ		208～215	—	白色粉末	(—)	180d 以上

① 为 DGEBA(EPON828)加 5 份咪唑化合物在 150℃的胶凝时间，括号表示采用四溴双酚 A 环氧树脂用同样方法测定。

② 为 DGEBA(EPON828)加 5 份咪唑化合物置于 25℃下其黏度增长两倍的时间。

咪唑（imidazole）是具有两个氮原子的五元环，一个氮原子构成仲胺，一个氮原子构成叔胺，所以咪唑类固化剂既有叔胺的催化作用，又有仲胺的作用。关于咪唑固化双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂的固化反应机理，这里将作详细讨论。首先以 2-乙基-4-甲基咪唑为例进行讨论。

① 咪唑固化双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂的固化反应机理　2-乙基-4-甲基咪唑（以下简称 EMI-2,4）与 DGEBA 摩尔比为 0.5 和 0.25 的等速升温 DSC 固化曲线，如图 4-9 所示。两种摩尔配比下固化反应均出现两个放热峰，说明咪唑固化环氧树脂是分阶段进行的。Farkas 等人以苯基缩水甘油醚和咪唑为固化模型化合物，利用 IR、NMR 等分析手段研究后提出，咪唑与环氧树脂的固化反应机理为：



从以上反应中可见，反应是分两阶段进行的，但是 Farkas 等人未指明这两个阶段的反应是共同进行的，还是分别进行的。从图 4-9(a)的 DSC 固化曲线可见，其两个放热峰的峰值与峰位相差较小，从其固化反应过程可以认为，此两个放热峰分别是与 1∶1 和 1∶2 加成反应速率略有差别相关。根据 Domellan 公式，对此反应体系分别进行了 1.25℃/min、2.5℃/min、5℃/min 和 10℃/min 等速升温 DSC 扫描，以此求得两个阶段的表观反应活化能分别为 62.5kJ/mol 和 63.6kJ/mol。从图 4-9(b)可见，两个放热峰的峰位和峰值相差较大，且从固化反应过程分析可以认为，此两个放热峰分别为环氧基与咪唑中 N 原子的加成反应和加成反应形成的烷氧负离子与环氧基之间的催化聚合反应所贡献。而这两个阶段的反应活化能分别为 65.1kJ/mol 和 69.4kJ/mol。

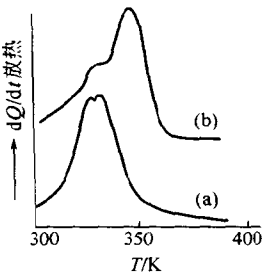


图 4-9 EMI-2,4 固化 DGEBA 的 DSC 谱图 (Φ = 5℃/min)
(a) EMI-2,4:DGEBA = 0.5;
(b) EMI-2,4:DGEBA = 0.25

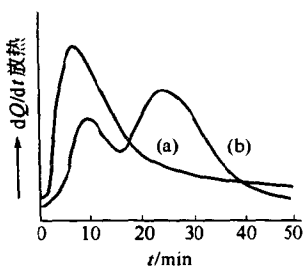


图 4-10 EMI-2,4 固化 DGEBA 的 DSC 等温固化曲线 (350K)
(a) EMI-2,4:DGEBA = 0.5;
(b) EMI-2,4:DGEBA = 0.25

为了得到更多的证据，对 EMI-2,4 与 DGEBA 摩尔比为 0.5 和 0.25 的体系又分别做了等温 DSC 固化和 $A_{3200\text{-}3400}$（氨基=NH）/A_{830}（苯环，内标）、A_{910}（环氧基）/A_{830}（其中 A 是吸光度）与固化时间 t 的 FTIR 吸收变化，分别如图 4-10 和图 4-11 所示。

从图 4-10 可见，曲线（a）呈现单一的放热峰，而曲线（b）除在曲线（a）处产生第一个放热峰以外，

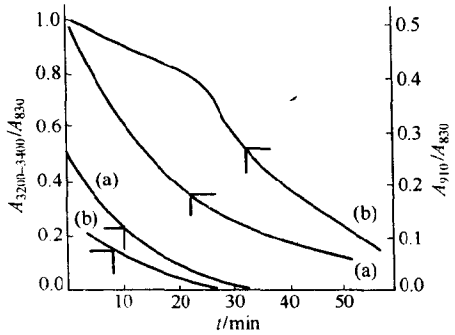


图 4-11 EMI-2,4 固化 DGEBA 的 FTIR 吸收光谱（350K）
(a) EMI-2,4:DGEBA=0.5；(b) EMI-2,4:DGEBA=0.25

在其后又产生了第二个放热峰。由此可以认为在（a）体系中由于加成反应的活化能相近，在此温度下的敏感性下降，所以产生单一的放热峰。根据 Arrhenius 关系式：

$$\ln t_{gel} = (E_a/RT) + C$$

式中 E_a——表观反应活化能；

R——气体常数；

T——绝对温度；

C——常数。

以 $\ln t_{gel}$ 对 $1/T$ 作图得到一条直线，以此求得等温固化的表观反应活化能为 43.5kJ/mol。对于（b）体系，DSC 固化曲线上出现了两个放热峰，由于第一个放热峰的峰位与（a）体系相同，由此可以断定此放热峰仍然是咪唑中 N 原子与环氧基进行加成反应的放热峰，随后 15min 出现的第二个放热峰是加成反应形成的烷氧负离子引发环氧基的催化聚合反应峰。根据同样的方法，求得（b）体系两个放热峰的等温固化表观活化能分别为 50.7kJ/mol 和 63.5kJ/mol，这与等速升温 DSC 的分析结果一致。

从图 4-11 可见，对于（a）固化体系，环氧基最初下降的速率较快，在大约 30min 时迅速下降，最后环氧基的浓度大约是

反应前的15%；对于（b）固化体系，环氧基在最初20min下降缓慢，然后开始迅速下降，在反应40min后趋于平衡，最后反应的环氧基浓度是反应前的80%。而氨基的浓度对于这两个体系都迅速下降，仅20min左右就接近于零。值得指出的是，在反应40min左右，对于（b）固化体系其 T_g 大约为60℃左右，而对于（a）固化体系其 T_g 值仅接近于室温。

比较FTIR和DSC的实验结果，在最初固化反应中显示氨基的浓度未发生变化，在固化反应过程中，一个环氧基能够与所有的N原子发生反应。在（a）固化体系中，加成物的形成是主要的，并且消耗掉几乎全部的环氧基。然而，对于（b）固化体系，仅有一半的环氧基与EMI-2,4中的N原子反应形成加成物，并且剩余的环氧基能够发生反应形成由烷氧负离子引发的聚醚交联聚合物。DSC谱图中，（b）固化体系中的第二个放热峰就是这个聚醚交联反应所贡献的。这个反应机理可以通过EMI-2,4/DGEBA从0.5减少到0.25时，其固化物的 T_g 值增加而得到证明。正像图4-11中显示的那样，大约20min后氨基的浓度几乎接近于零，这个时间与图4-11中（b）固化体系在第二个峰开始时的那一点相近。这说明只有在咪唑中N原子与环氧基的加成反应完成以后，聚醚反应才能进行，这一点在（b）固化体系产生第二个放热峰（DSC）时，FTIR光谱中才逐渐产生醚键（1100～1140cm^{-1}）吸收谱带，且随着固化时间的延长迅速增加和环氧基此时开始迅速下降可以得到证明。

② 咪唑固化混合环氧树脂体系的固化反应特征和固化反应活性　图4-12为EMI-2,4固化不同DGEBA/TDE-85摩尔比体系的等速升温DSC固化曲线。从图4-12可见，随着DGEBA/TDE-85摩尔比的逐渐减少，其第一个固化放热峰和第二个固化放热峰的峰值温度都逐渐向高温方向移动。并且曲线1体系的第二个放热峰的峰位基本上与图4-11中（b）体系的第一个放热峰

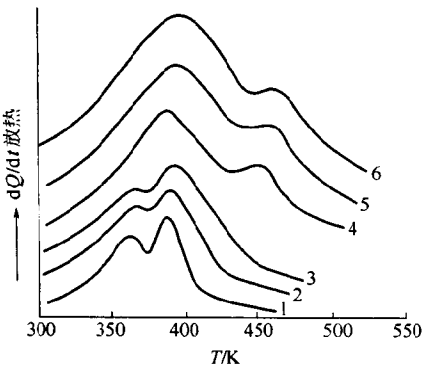


图 4-12 EMI-2,4 固化不同 DGEBA/TDE-85 摩尔比的等速升温 DSC 固化曲线（$\Phi = 5℃/min$）
1—0.1/1:0；2—0.1/0.8:0.2；
3—0.1/0.66:0.33；4—0.1/0.5:0.5；
5—0.1/0.33:0.66；6—0.1/0:1

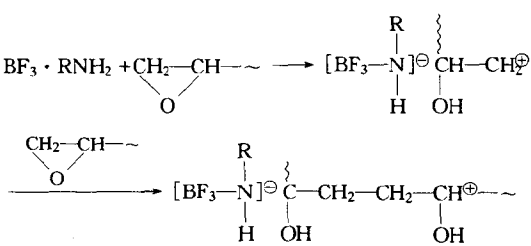
的峰位相同。这说明随着 DGEBA/TDE-85 摩尔配比的逐渐减少，其第一个放热峰值逐渐由缩水甘油醚型环氧基与 EMI-2,4 中 N 原子的加成反应，逐步过渡为缩水甘油酯型环氧基与咪唑中 N 原子的加成反应和由此加成反应形成的烷氧负离子引发的聚醚反应；第二个放热峰逐步由缩水甘油醚型环氧基的催化聚醚反应向 TDE-85 中的脂环族环氧基的加成反应和催化聚醚反应过渡。并且发现在 DGEBA/TDE-85 摩尔比大于 1 时，其第一个放热峰和第二个放热峰的峰位基本上与 EMI-2,4 单独固化 DGEBA 时相同，说明缩水甘油醚环氧基对 TDE-85 的脂环族环氧基的反应具有明显的促进作用，当摩尔比等于或小于 1 时，其第一个放热峰的峰位与 EMI-2,4 单独固化 DGEBA 时相近，第二个放热峰向更高的温区移动，说明此时缩水甘油醚型环氧基对 TDE-85 中的脂环族环氧基不具有促进作用。

对 EMI-2,4/DGEBA：TDE-85 = 0.1/1：0，0.1/0.5：0.5 和 0.1/0：1 三个体系的两个放热反应的表观反应活化能进行了计算，其值分别为 E_{a1} = 69.2kJ/mol，E_{a2} = 71.4kJ/mol；E_{a1} = 70.4kJ/mol，E_{a2} = 98.7kJ/mol；E_{a1} = 73.2kJ/mol，E_{a2} = 107.8kJ/mol。由这些结果可知，其缩水甘油醚型环氧基与缩水甘油酯型环氧基反应活性相当，而远远地大于脂环族环氧基的固

化反应活性。由图 4-12 还可见，缩水甘油醚型环氧基对脂环族环氧基的固化反应具有促进作用，其促进效果在摩尔比大于 1 以后明显，且随着摩尔比的增加而逐渐加强。

4.4.3 硼胺及其硼胺配合物固化剂

(1) 胺-三氟化硼配合物及其盐类固化剂　三氟化硼（BF_3）在少量含羟基物质（又称助催化剂）存在下能够使环氧树脂固化。BF_3 是一种路易斯酸，它是环氧树脂的阳离子聚合型催化剂，除了 BF_3 以外，还有 PF_5、AsF_5、$AlCl_3$、SnCl 等。真正能够提供实际使用价值的只有可溶于环氧树脂中的三氟化硼，然而三氟化硼活性很大，与缩水甘油醚型环氧树脂混合后，在室温下很快就固化，并大量放热，因此单独使用适用期过短。此外，三氟化硼在空气中易潮解，还有刺激和腐蚀作用，故三氟化硼本身不适宜作为环氧树脂的固化剂。通常是将三氟化硼与路易斯碱形成配合物，以降低反应活性后再进行使用。这种配合物即使与环氧树脂混合后，在室温下也是稳定的，不与环氧树脂反应；而在高温下，配合物自动分解，很快固化环氧树脂，因此这是一类潜伏性催化型固化剂。其中具有代表性的是三氟化硼-单乙胺（BF_3-400），这类固化剂中还有三氟化硼-正丁胺、三氟化硼苄胺、三氟化硼-二甲基苯胺等。其催化聚合机理如下：



BF_3 配合物的反应活性由于路易斯碱的种类不同而有很大区别。这主要取决于胺的碱性大小。对于碱性（pK_a）低的苯胺、单乙胺-BF_3 配合物，反应起始温度低，对于 pK_a 值高的哌啶或

三乙胺-BF_3 配合物，则反应起始温度高。见表 4-5。

表 4-5 BF_3-胺配合物的熔点和活化温度

胺	熔 点/℃	DTA 的峰值温度/℃
正己胺	83	(103)161
单乙胺	90	(105)166
苯 胺	110	(91)146
二乙胺	140	162
哌 啶	48	(114,160)262
三乙胺	99,101/(0.67kPa)	285
苯 胺	161	70

图 4-13 表明，DGEBA 树脂固化物 HDT 的变化与用阴离子固化时大体相同，随着固化剂添加量的增加，固化物的 HDT 增加，当固化剂添加量超过某一极限值时反而下降，在实际使用这类固化剂时应引起注意。

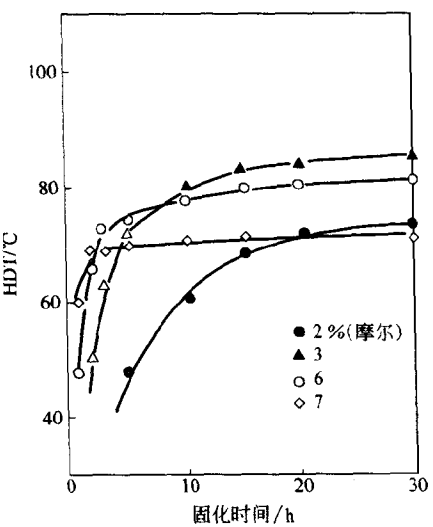
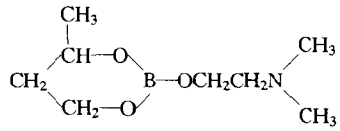
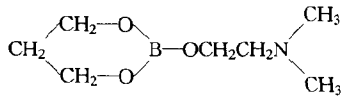
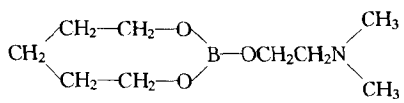


图 4-13 DGEBA 树脂固化物的 HDT 与 BDMA 添加量和固化时间的关系（120℃下固化）

(2) 硼酸酯类的硼胺配合物固化剂 硼酸酯类的硼胺配合物是国内 20 世纪 70 年代新研制成功的含噁硼杂环的硼胺配合物。其特点是挥发性小、沸点高、刺激性小、黏度低、易与环氧树脂混溶、操作方便；与环氧树脂的配合物保持 4～6 个月其黏度变化不大，贮存期长，固化物性能好。但由于它容易吸潮水解，所以使用时要注意干燥密封保存。其用量为 5～14 份，

常用于环氧树脂无溶剂漆、浸渍漆和复合材料的胶黏剂等方面。几种常用的硼酸酯类硼胺配合物的性质见表 4-6。

表 4-6 几种硼酸酯类硼胺配合物的性质

型 号	化学结构式	相对分子质量
901		187
595		173
594		201

型 号	外 观	沸 点/℃	黏度(20℃)/(mPa·s)
901	无色透明液体		2～3
595	无色透明液体	240～250	3～6
594	橙红色黏稠液体	>250	30～50①

① 单位为秒 (s)。

目前对硼胺配合物与环氧树脂的固化反应机理尚无统一的认识，有人认为它与三氟化硼胺配合物固化环氧树脂的反应机理相似，即按照阳离子催化聚合反应机理进行固化反应，而有些人则认为这类硼胺配合物受热分解产生叔胺，然后由叔胺固化环氧树脂进行反应，即按阴离子催化聚合机理进行反应。作者应用 DSC 和 IR 对硼胺配合物与二种环氧树脂的固化反应机理进行了研究。图 4-14 为三种配方的等速升温的 DSC 固化曲线，图中 E-54 为双酚 A 二缩水甘油醚，环氧值为 0.53；W-95 为二(2,3-环氧环戊基)醚，环氧值为 1.00；594 为 β,β'-二甲氨基乙氧基-1,3,6,2-三噁硼杂八环。

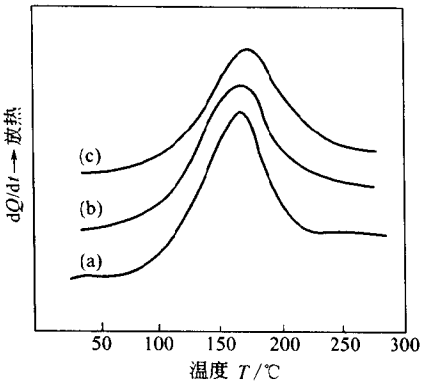


图 4-14　硼胺配合物/环氧树脂体系的等速升温的
DSC 曲线（$\Phi=5$℃/min）
(a) E-54:594=1:0.1; (b) E-54:W-95:594=0.5:0.5:0.1;
(c) W-95:594=1:0.1

图 4-14 中三种固化体系在 130～240℃之间均存在一个放热峰，此放热是由硼胺配合物与环氧树脂发生固化反应引起的。以这三种配方分别进行 2.5℃/min、5℃/min、10℃/min 和 20℃/min 的等速升温 DSC 扫描，根据 Kissinger 公式（见第 8 章）求得各体系的表观固化反应活化能分别为：$E_{a(1)}=95.7$kJ/mol，$E_{a(2)}=83.9$kJ/mol，$E_{a(3)}=109.2$kJ/mol。根据 Crane 公式（见第 8 章）近似求得各体系的表观反应级数均等于 1。

由于双酚 A 二缩水甘油醚型环氧树脂中的环氧基是处于端位，所以对于易进攻端位碳原子的亲电性固化剂较活泼，而对于脂环族环氧树脂，由于其环氧基两端的碳原子都处于“中间”的位置，其氧原子相对“突出在外”，因此脂环族环氧基易被亲核性固化剂进攻发生反应。从图 4-14 曲线（a）和（c）的表观反应活化能的数值可见，其对硼胺配合物类固化剂的反应能力好像是双酚 A 缩水甘油醚上的环氧基比脂环族上的环氧基反应活性高，为此认为硼胺配合物对环氧树脂的固化反应是按阴离子机理

进行的，然而这个结论是不正确的。因为如果这样，曲线（b）的表观反应活化能应该介于曲线（a）与（c）体系之间，然而事实不是这样，曲线（b）的表观反应活化能比（a）和（c）都低。这说明硼胺配合物与环氧树脂是按阳离子催化机理进行固化反应的，那么对于曲线（c）的表观反应活化能比（a）的还高又将如何解释呢？为此可以设想，如果硼胺配合物要与环氧基进行阳离子开环聚合反应，硼胺配合物首先应具有引发阳离子开环聚合反应的电子接受体，而此接受体的形成要靠体系提供氢质子给予体——羟基，而从脂环族环氧树脂的结构式可见，它不具备羟基，因此尽管硼胺配合物比脂环族环氧基更易进行开环阳离子聚合反应，但是因为体系中无羟基存在，难以引发环氧基发生开环聚合反应，所以其反应活化能较高。

为了充分证明硼胺配合物与环氧树脂的固化反应机理，对图4-14中曲线（a）、（b）和（c）三种配方在固化前后分别进行了红外光谱研究，如图4-15～图4-17所示。

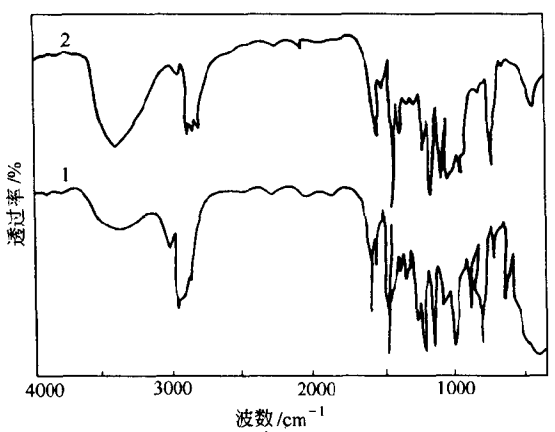


图4-15　图4-14中（a）体系固化前后的红外光谱图

1—固化前；2—固化后

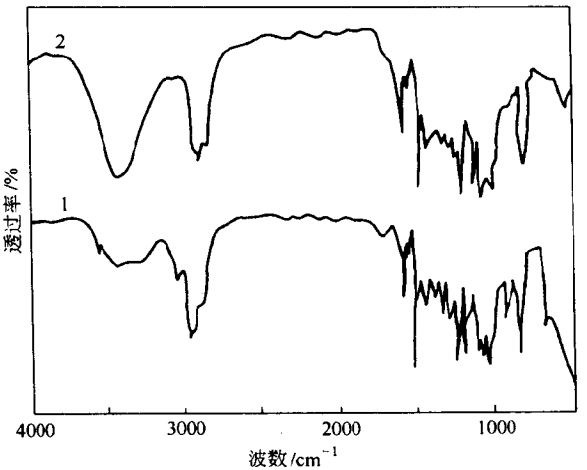


图 4-16　图 4-14 中（b）体系固化前后的红外光谱图
1—固化前；2—固化后

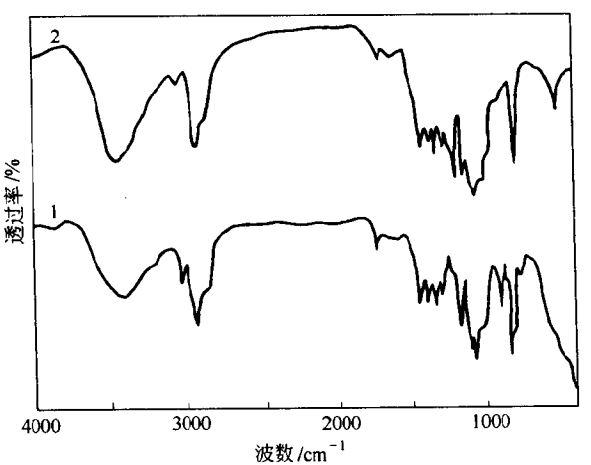


图 4-17　图 4-14 中（c）体系固化前后的红外光谱图
1—固化前；2—固化后

从图 4-15～图 4-17 可见，(a)和(c)体系在 1340～1380cm^{-1} 处的吸收（硼-氮配位键）都未有明显变化，说明上述结论是正确的。此外，比较固化前后的红外光谱图还发现，固化前 910cm^{-1}（环氧基）的吸收谱带在固化后基本消失，而在 1060～1120cm^{-1}（醚键）的吸收谱带有大量增加，证明体系是按离子活化机理进行的聚醚反应。

总之，DSC 和 IR 技术研究结果表明，固化反应主要是硼胺配合物与体系中羟基化合物形成含氢质子的配位化合物，然后由此引发体系中的环氧基进行阳离子开环聚合反应形成聚醚交联网络结构。

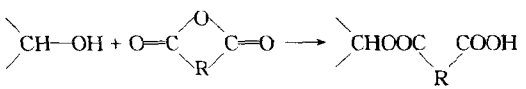
4.5 酸酐固化剂

酸酐固化剂的特点是对皮肤刺激性小，使用期长。用它做固化剂，环氧树脂固化物的性能优良，特别是介电性能比胺类固化物优异。因此，酸酐固化剂主要用于电气绝缘领域。酸酐固化剂的缺点是固化温度高，由于加热至 80℃以上才能进行反应，因此比其他固化剂成型周期长，并且改性类型也有限，常常被制成共熔混合物使用。

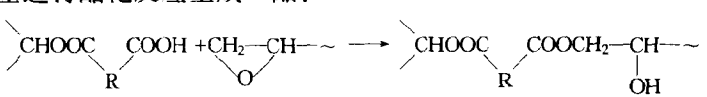
4.5.1 酸酐的固化反应机理

酸酐在无促进剂存在下，与环氧树脂的主要反应如下。

(1) 环氧树脂中的羟基使酸酐开环形成单酯：

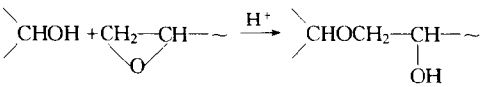


(2) 一个羧基只能与一个环氧基加成，这是加成型酯化反应，是酸酐固化环氧树脂的主要反应，因此 (1) 中的羧基与环氧基进行酯化反应生成二酯：



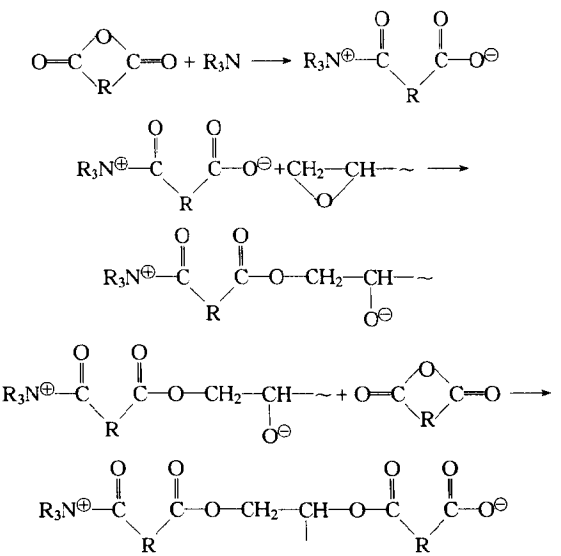
上述酯化反应生成的羟基，可以进一步使酸酐开环。

(3) 在酸的作用下，环氧树脂中的羟基与环氧基可进行醚化反应：



由以上反应机理可以看出，固化速度受环氧树脂中羟基浓度的支配。羟基浓度低的环氧树脂反应速度特别慢，即使在 150℃ 左右也基本上不进行反应；而羟基浓度高的固态环氧树脂，则以非常快的速度进行反应。此外，从上述反应机理还可看出，酯化反应消耗酸酐，而醚化反应不消耗酸酐，所以每一个环氧基需要的酐基数小于 1，一般为 0.85 左右。

叔胺做促进剂时，酸酐与环氧树脂的固化反应为：



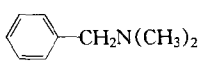
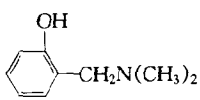
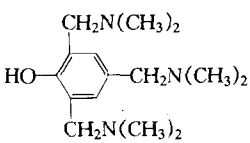
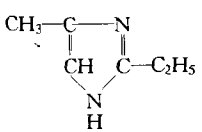
叔胺与酸酐形成一个离子对，环氧基插入此离子对时，羧基负离子打开环氧基，生成酯键，同时产生一个新的阴离子。这个阴离子又可与酸酐形成一个新的离子对，或者使环氧基开环，进

一步发生醚化反应，反应便继续下去。在路易斯碱（叔胺类）存在下反应生成酯键，并抑制醚化反应，所以说，反应速度取决于叔胺的浓度。每一个环氧基与一个酐基反应。此时酸酐对环氧树脂的合适用量为化学理论量，而叔胺的用量为环氧树脂质量的0.5%～5%。常用作酸酐固化剂的叔胺促进剂见表4-7。

叔胺（DMP-30）是酸酐固化环氧树脂最常用的促进剂，而叔胺又常以羧酸复盐（$R_3N \cdot HA$）的形式使用，因此这里有必要进行详细讨论。

尽管在某一温度下，叔胺的羧酸复盐可以 $R_3N \cdot HA$ 的形式存在，但是它还是可以促进酸酐固化环氧树脂的阴离子开环聚合反应，只是它的促进活性比叔胺（R_3N）本身要弱得多。否则，

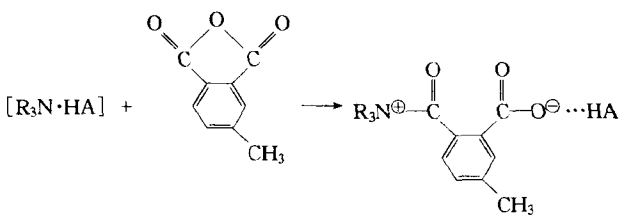
表4-7　常用作酸酐促进剂的叔胺化学结构与一般性质

名　称	化学结构式	相对分子质量	外　观
三乙胺(TEA)	$N(CH_2CH_3)_3$	101	无色液体
三乙羟基胺	$N(CH_2CH_2OH)_3$	149	无色黏稠液体
苄基二甲胺(BDMA)		135	液体
二甲氨基甲基苯酚(DMPZ-10)		151	液体
三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30)		265	淡黄色液体
DMP-30的2-乙基己酸盐(K-61B)			褐色透明液体
2-乙基-4-甲基咪唑		110	高黏度茶褐色液体

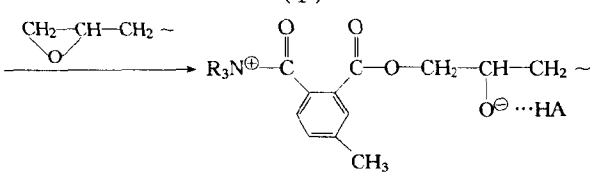
续表

名　称	相对密度(20℃)	熔点/℃	黏度/mPa·s
三乙胺(TEA)	0.729	-115	—
三乙羟基胺	1.124	20～21	—
苄基二甲胺(BDMA)	—	—	—
二甲氨基甲基苯酚(DMPZ-10)	—	—	—
三(二甲氨基甲基)苯酚(DMP-30)	0.98	—	—
DMP-30 的 2-乙基己酸盐(K-61B)	0.97	—	500～750 (25℃)
2-乙基-4-甲基咪唑	—	—	4000～8000 (25℃)

如果它没有任何促进性，其在室温下应该具有更长的使用期。通过以上分析可见，叔胺的羧酸复盐对酸酐/环氧树脂固化反应体系的促进机理是：在某一温度（$T<120℃$）下，它以复盐的形式（$R_3N\cdot HA$）存在，通过此复盐缓慢地促进酸酐与环氧基发生反应。



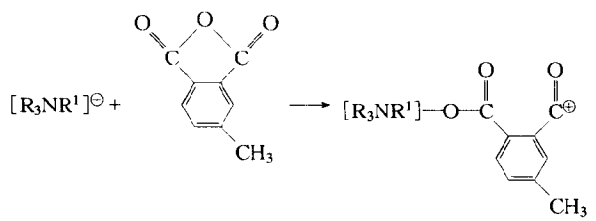
(Ⅰ)



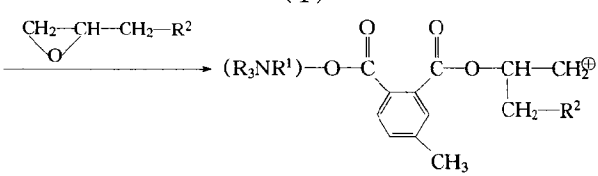
(Ⅱ)

然后由（Ⅱ）再与酸酐反应，形成类似（Ⅰ）的复合物，此复合物再与环氧基发生开环聚合反应，这样一步步交替进行固化反应。在温度 $T>120℃$ 时，叔胺的羧酸复盐发生热离解，形成 R_3N（DMP-30）和 HA（羧酸）。此时 R_3N 可以像叔胺促进体系一样催化酸酐/环氧树脂体系发生按阴离子机理进行的交替固化反应，同时羧酸（HA）可以提供氢质子给予体，为此也可以促进酸酐/环氧树脂体系发生固化反应，即在某一温度以上，可以起到双重促进作用。

（1）季铵盐促进剂　作者曾对季铵盐（$R_3NR'X$）作酸酐/环氧树脂体系的固化反应促进剂进行过研究。研究结果认为：它对酸酐/环氧树脂反应体系的促进机理是，在某一温度（$T<80℃$）以下，其以铵盐（$R_3NR'X$）形式存在，通过此铵盐缓慢促进酸酐与环氧基发生固化反应。



（Ⅰ）



（Ⅱ）

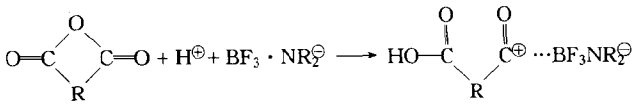
然后由（Ⅱ）再与酸酐反应，形成类似（Ⅰ）的复合物，此复合物再与环氧基发生开环聚合反应，这样一步步交替进行固化反应。

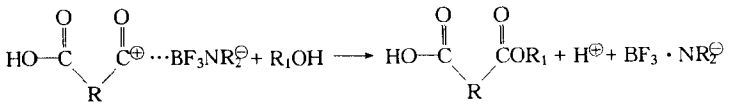
在高温（$T>120℃$）下，季铵盐按 E2 消除反应机理发生热离解，形成叔胺（R_2NR'）和卤代烷（RCl），此时 R_2NR'可以像 BDMA 一样催化促进酸酐/环氧树脂体系发生按阴离子催化机理进行的交替固化反应。

从上述促进机理可知，季铵盐在某一温度以下，发生按阳离子催化机理进行的交替固化反应，而在某一温度以上，逐渐转变成按阴离子催化机理进行的交替固化反应。由环氧基固化反应机理可知，按阳离子催化机理进行的固化反应活化能将略高于按阴离子催化机理进行的固化反应活化能。所以季铵盐促进体系在室温乃至温度低于 80℃时，具有比叔胺促进体系更长的贮存使用期，大体上与上文的叔胺羧酸盐（$R_3N\cdot HA$）相当。其室温下体系的贮存期约比叔胺促进的长 6～8 倍。

硼胺配合物作促进剂时，酸酐/环氧树脂体系的固化反应为：

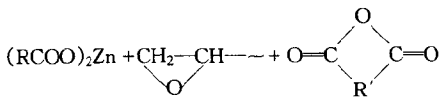
$$BF_3\cdot NHR_2 \longrightarrow H^{\oplus} + BF_3NR_2^{\ominus}$$

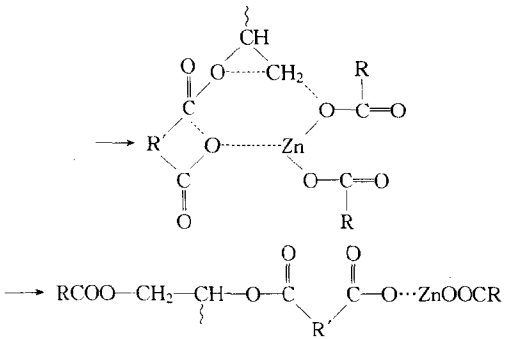




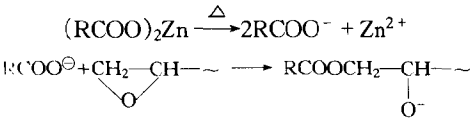
氢离子可促进环氧基与羟基的醚化反应，而使酯化反应受到抑制，这样硼胺配合物对醚化反应有利。每一个环氧基需要的酸酐数约为 0.55 左右，此时酸酐对环氧树脂的合适用量只为理论量的 55%～60%。

（2）金属有机化合物作促进剂　金属羧酸盐类如环烷酸锌、辛酸锌等可以对酸酐/环氧树脂的固化反应起催化作用，如下所示：

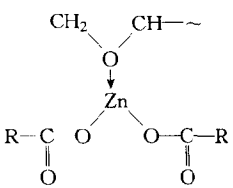




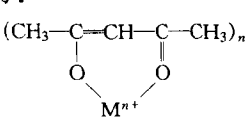
实验表明，在固化反应前期环氧基与酸酐的消耗程度是一致的，固化物交联结构中只有酯键。而在固化反应后期环氧基的消耗速度较酸酐的高，固化物交联结构中除含有酯键外，又生成了醚键。这说明羧酸金属盐类促进剂除了可作酸酐与环氧树脂固化反应的促进剂以外，它还可以作固化剂直接固化环氧树脂，形成醚键交联结构。其固化反应机理如下：



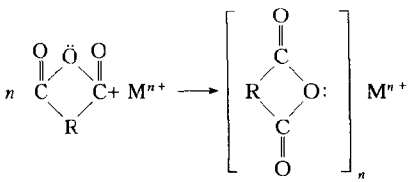
此外，锌原子有空出的配位键，还能促进环氧基开环：



近年来发现，以过渡金属元素与乙酰丙酮配合物为基础的某些金属有机化合物是酸酐/环氧树脂体系非常有效的潜伏性促进剂，其结构通式可写为：



应用示差扫描量热仪对稀土金属乙酰丙酮配合物做酸酐/环氧树脂体系促进剂的固化反应机理、固化反应动力学以及对固化物性能改进机制等进行过深入的理论研究。结果表明，该稀土金属乙酰丙酮配合物对酸酐/环氧树脂体系具有明显的潜伏性促进作用。首先它在某一温度下热离解生成金属阳离子，然后金属阳离子依靠电子转移与酸酐形成复合物：



在高温下，这种复合物热分解，导致酸酐引发环氧基按阳离子催化反应机理进行聚合反应，生成酯键交联网络固化物，同时 M^{n+} 还原成 $M^{(n-1)+}$。

研究结果还表明，该体系的固化反应速率随该稀土金属化合物浓度的增加而加快，在高温（160～180℃）条件下体系具有快速固化反应的特征，在室温下体系具有很长的贮存使用期。整个固化反应过程遵循一级动力学方程。该固化反应体系与目前国内外已报道的其他促进剂固化体系不同，它的固化反应活化能随该稀土有机配合物用量的增加非但不降低，相反随之增加，因此，它是目前最理想的一类潜伏性固化促进剂。由于该稀土配合物中的稀土金属有 d 或 f 空轨道，它可以与环氧基或酸酐等活性官能团配合，从而限制了体系的随机反应，因此较好地改善了体系固化物的高低温介电性能和耐热性能。

4.5.2 酸酐固化剂的种类与特点

酸酐固化剂种类很多。从使用方面分为单一、简单混合、共熔混合和改性酸酐，不过改性酸酐类型较少。一般不存在共熔混合酸酐/DGEBA 树脂的加成物。从化学结构方面可以分为直链

脂肪族、芳香族和脂环族酸酐。按官能团分类则有单官能团、双官能团和多官能团酸酐。一般，多官能团酸酐几乎无实用价值。

另外酸酐也可按游离酸的存在与否进行分类，游离酸的存在对固化反应起促进作用。总之分类方法多种多样，其特性差别也很大，实际使用时应加以注意。表 4-8 列出了具有代表性的酸酐固化剂的性质。表 4-9 给出了各种酸酐固化剂与 DGEBA 树脂配合物的固化条件，表 4-10 给出了酸酐固化剂的性能与用途。

表 4-8　几种典型的酸酐固化剂的性质

类别	名　称	略　称	状态	黏度/Pa·s	熔点/℃
单官能团酸酐	邻苯二甲酸酐	PA	粉末	—	128
	四氢邻苯二甲酸酐	THPA	固体	—	100
	六氢邻苯二甲酸酐	HHPA	固体	—	34
	甲基四氢邻苯二甲酸酐	MeTHPA	液体	0.03～0.06	—
	甲基六氢邻苯二甲酸酐	MeHHPA	液体	0.05～0.08	—
	甲基纳迪克酸酐	MNA	液体	0.138	—
	十二烷基琥珀酸酐	DDSA	液体	15	—
	氯茵酸酐	HET	粉末	—	235～239
双官能团酸酐	均苯四甲酸酐	PMDA	粉末	—	268
	苯酮四酸二酐	BTDA	粉末	—	227
	甲基环己烯四酸二酐	MCTC	粉末	—	167
	二苯醚四酸二酐	DPEDA	固体	—	222
游离酸酐	偏苯三酸酐	TMA	粉末	—	168
	聚壬二酸酐	PAPA	固体	—	57

从表 4-9 可见，不同种类的酸酐固化剂固化环氧树脂的反应速度有相当大的差别。在实际应用中应根据价格、工艺性能及其物性的综合平衡指标来选择适用的固化剂。下面对比较重要的几种酸酐固化剂作补充说明，以便读者加深对酸酐固化剂的了解和在使用中引起注意。

(1) 邻苯二甲酸酐（PA）是传统的固化剂。其最大的特点是价格便宜，但是由于易升华，使用时应注意。PA/环氧树脂固

表 4-9 酸酐固化剂与 DGEBA 树脂配合物的固化条件

类别	略称	酸酐当量	适用期	标准固化条件
单官能团酸酐	PA	148	14h(100℃)	150℃,6h
	THPA	152		
	HHPA	154	24h(加促进剂/250℃)	85℃,2h+150℃,12~24h
	MeTHPA	166	34min(加促进剂/100℃)	100℃,2h+150℃,5h
	MNA	178	5~6h(加促进剂/25℃)	85℃,2h+150℃,12~24h
	DDSA	266	10h(加促进剂/25℃)	85℃,2h+150℃,12~24h
	HET	388	30min(120℃)	100℃,1h+200℃,1h 200℃,2h
双官能团酸酐	PMDA	109		
	BTDA	161		200℃,24h
	TMEG	205		
	MCTC	132		
游离酸酸酐	TMA	192		140℃,1h+150℃,20h(加促进剂)
	PAPA	174		

化时放热量小，特别适用于大型浇铸品，它的环氧树脂固化物的电性能和耐化学药品性优良。PA 固化剂为固态，在室温下不易与环氧树脂相容，所以使用较麻烦。

(2) 四氢邻苯二甲酸酐 (THPA) 是由邻苯二甲酸酐经加氢制得的。THPA 为熔点 100℃的固体，不易升华，但有使环氧树脂固化物着色的倾向，一般很少单独使用。

(3) 六氢邻苯二甲酸酐 (HHPA) 也是由邻苯二甲酸酐经加氢制得的，HHPA 为低熔点白色蜡状固体，熔点为 34℃，有吸湿性。其最大特点是熔化后黏度低，可以制成低黏度的 HHPA/环氧树脂配合物，对操作工艺性能十分有利，同时具有优良的耐热性和耐漏电痕迹性能。

(4) 甲基四氢邻苯二甲酸酐 (MeTHPA) 是由 PA 的衍生物经由马来酸酐和异戊二烯或间戊二烯进行 Diels-Alder 反应制备的，由于异构化而呈液态。其最大的特点是 MeTHPA/环氧树

表 4-10　酸酐固化剂的性能与用途

类别	略　称	HDT/℃	特　点		用　途				
			优　点	缺　点	成型	层压	浇铸	浸渍	涂料
单官能团酸酐	PA	100～152	价廉，放热低，耐药品性优良（碱除外）	升华，混合工艺性劣			○		○
	THPA	～	除不升华外与 PA 近似	着色，混合工艺性劣	与其他酸酐混用				
	HHPA	110～130	低黏度，适用期长，优良耐电痕迹性，耐候性	吸湿性					
	MeTHPA	121～123	低黏度，优良的工艺性	价格贵一些		○	○		
	MeHHPA	136	色稳定，优良的电痕迹性，耐候性	价格贵一些		○	○	○	
	MNA	150～175	优良的工艺性，低收缩，耐热性	耐碱性差		○	○	○	○
	DDSA	60～70	优良工艺性，电性能、韧性	耐药品性差		○	○	○	
	HET	145～190	耐热性、阻燃性，优良的电性能	操作工艺性差		○	○		
双官能团酸酐	PMDA	250	耐热性，耐药品性	工艺性差，脆性		○	○		○
	BTDA	280	耐热性，耐药品性，耐高温性、老化性	溶解性不良（与单官能团酸酐共用）	○	○	○		○
	TMEG	194	耐热性，耐药品性	价格贵	○	○	○		○
	MCTC	280	工艺性好，耐热性	价格贵	○	○	○		
游离酸酐	TMA	201	速固化，电性能，耐热性，耐药品性	工艺性差		○	○		○
	PAPA	39		耐热性差		○	○	○	

脂配合物的黏度非常低，而且难以从环氧树脂中析出结晶，是酸酐类固化剂使用最广泛的一种固化剂。

（5）甲基六氢邻苯二甲酸酐（MeHHPA） 由甲基四氢邻苯二甲酸酐经加氢制备，为无色透明液体，适用期长。MeHHPA/环氧树脂固化物色相稳定，耐候性和耐漏电痕迹性能优异。

（6）甲基纳迪克酸酐（MNA） 是由甲基环戊二烯与顺丁烯二酸酐以等摩尔比合成的液体酸酐，也是顺、反异构体的混合物，室温下黏度低，是最广泛应用的酸酐固化剂之一。MNA/环氧树脂配合物的适用期长，反应速度慢，固化收缩率小，固化物的耐高温老化性和耐化学药品性能优异。

已被使用的其他酸酐固化剂还有十二烷基琥珀酸酐（DDSA），它赋予DDSA/环氧树脂固化物以柔软性。氯茵酸酐固化剂（HET）则主要用于耐火的固化树脂的配方中。

以上几种环氧树脂所使用的酸酐固化剂为单官能团的酸酐固化剂。下面介绍几种芳香族双官能团的酸酐固化剂，这类固化剂的环氧树脂固化物具有结构紧密、热稳定性好的特点，比较耐酸、碱及各种化学药品，耐大气老化性能亦较其他酸酐固化的环氧固化物好。这类双官能团酸酐固化剂包括如下几种。

（7）均苯四甲酸酐（PMDA） 为高熔点固体，难溶于环氧树脂中，因其反应活性过高，难以操作，通常不单独使用，而与甲基四氢邻苯二甲酸酐或与甲基六氢邻苯二甲酸酐等液体酸酐混合使用，这样才能取得更好的效果。

（8）苯酮四酸二酐（BTDA） 是一种高熔点固体，通常也不单独使用。

以上两种酸酐固化剂单独使用时，首先应将它们分散在环氧树脂中，然后在三辊机上压延混炼，这样可以得到酸酐分散很均匀的环氧树脂混合体系。这两种酸酐与环氧树脂的固化物交联密度高，耐热性能特别好。

(9) 甲基环己烯四酸二酐（MCTC） 是开发历史较晚的一种固化剂，在室温下为固体，反应活性接近其他双官能团酸酐固化剂，其固化物的耐热性高（HDT 为 280℃）和耐漏电性优良。

(10) 二苯醚四酸二酐（DPEDA） 虽然是高熔点白色结晶体，但它的固体粉末可以均匀地分散于环氧树脂中，随着升温加热而溶解在环氧树脂中，与环氧树脂的固化物交联密度高，又因分子结构中有柔性醚键，而且可以与 HHPA 和 MNA 酸酐固化剂混用，因此，其固化物的综合物理性能优异。

另一类环氧树脂固化剂为游离酸酸酐固化剂，包括如下几种。

(11) 偏苯三酸酐（TMA） 为熔点 168℃ 的白色固体，由于熔点高，与环氧树脂配合上存在困难。TMA 中存在的游离酸有促进环氧树脂固化的作用，其最大的特点是固化速度快，同时使用期较短又是它的一大缺点。TMA/环氧树脂固化物有良好的耐热性和机械性能。

(12) 聚壬二酸酐（PAPA） 是一种高分子量的脂肪族酸酐固化剂。相对分子质量约 2000～5000，分子链的两端是羧基，分子链节以酸酐相连。PAPA 为白色粉状物，熔点为 57℃，易吸水降解，要密闭贮存；它在 60℃ 时的熔融黏度为 800～1000mPa·s。每 100g 双酚 A 环氧树脂，PAPA 用量为 70g。用叔胺作促进剂时，在 150℃ 固化 4h，其固化物的伸长率高达 100%，并具有较好的热稳定性。在 150℃ 热老化 8 周之后，失重为 1%。此外，PAPA 可以和其他酸酐混用，以改进其他酸酐环氧树脂固化物的缺点（如韧性）。

4.5.3 酸酐固化剂的共熔混合改性

在酸酐固化剂中有相当多的品种为高熔点的固体，当与环氧树脂配合时常常需要加热，使之熔解，然后冷却到 60℃ 左右以延长使用期，但是有些酸酐当温度过低时又会从环氧树脂中析出

结晶（如邻苯二甲酸酐）。显然，用这种方法不能令人满意，因为高温一方面使适用期缩短，另一方面产生刺激性蒸气。为了克服这些缺点，进行酸酐共熔混合改性是十分必要的。共熔混合改性后的酸酐熔点降低，容易与环氧树脂混合，给实际操作带来很大方便，而所得环氧树脂固化物的性能没有多大改变。

4.6 顺丁烯二酸酐及其几种改性固化剂

顺丁烯二酸酐（即马来酸酐）是白色结晶，熔点 53℃，特点是酸性强，$pK_a \approx 1$，因此固化环氧树脂速度快。100g 双酚 A 环氧树脂，顺丁烯二酸酐用量在 30～40g 左右，顺丁烯二酸酐对芳香胺类固化具有促进作用。

顺丁烯二酸酐可以和各种共轭双烯加成，生成多种重要的液体酸酐。这里主要介绍三种通常用于胶黏剂的改性酸酐固化剂。

4.6.1 70 酸酐

70 酸酐是一种液体酸酐，是由丁二烯与顺丁烯二酸酐合成的，毒性低，挥发性小。用量为计算值的 80%；固化条件是 150℃，4h 或 180℃，2h；固化物的马丁耐热点 100℃，并且具有良好的柔性。

4.6.2 桐油酸酐

液体桐油酸酐（308）是利用我国特产桐油改性的顺丁烯二酸酐。每 100g 双酚 A 环氧树脂，固化剂用量是 200g，固化条件为 100～120℃，4h。固化物柔软，延伸率好。但热变形温度低，可在 60℃以下使用。

4.6.3 647 酸酐

647 酸酐是一种低熔点混合酸酐。它是由以环戊二烯与顺丁烯二酸酐的内式（endo）、外式（exo）加成物以及部分未反应的顺丁烯二酸酐组成。熔点低于 40℃；酸酐当量 137～147；实际用量为计算值的 80%～90%；固化条件 150～160℃，4h；固化

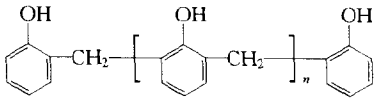
物的热变形温度为150℃左右。

4.7 其他固化剂

这类固化剂为辅助性和特殊用途的固化剂，包括线性酚醛树脂、聚酯树脂、液体聚氨酯、聚硫橡胶等固化剂。

4.7.1 线性酚醛树脂固化剂

线性酚醛树脂固化剂结构如下：



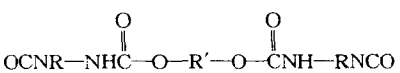
在酚醛树脂中含有大量的酚羟基，在加热条件下可以固化环氧树脂，形成高度交联的结构。这个体系即保持了环氧树脂良好的黏附性，又保持了酚醛树脂的耐热性，使酚醛树脂/环氧树脂可以在260℃下长期使用。因此，这种体系可用于成型材料和粉末涂料。

4.7.2 聚酯树脂固化剂

聚酯树脂末端的羟基或羧基可以与环氧树脂中的环氧基发生反应而使环氧树脂固化。此固化物韧性、耐湿性和电性能以及粘接性都十分优良。

4.7.3 液体聚氨酯固化剂

聚氨酯的结构式如下：



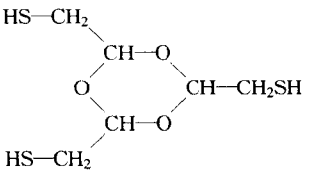
聚氨酯中的氨基可以与环氧树脂中的环氧基发生开环反应，异氰酸酯基可以和环氧树脂中的羟基或开环反应生成的羟基发生反应，而使环氧树脂固化。由于把聚氨酯中醚键引进到环氧树脂交联网络中，所以固化物的韧性较好，此外固化物具有低的透湿性和吸水性能。

4.7.4 聚硫橡胶固化剂

聚硫橡胶固化剂以液态聚硫橡胶和多硫化合物的形式提供使用。

(1) 液态聚硫橡胶　是一种低分子量黏稠液体，其相对分子质量一般为800～3000。液态聚硫橡胶以多种样品提供使用，有代表性的结构如下：

$$R\ [O\ (C_3H_6O)_n-CH_2-CH(OH)-CH_2-S]_m\ H$$



聚硫橡胶本身硫化后，具有很好的弹性和黏附性，并且耐各种油类和化学介质作用，是一种通用的密封材料。当液态聚硫橡胶和环氧树脂混合后，末端的硫醇基（—SH）可以和环氧基发生化学反应，从而参加到固化后的环氧树脂结构中，赋予环氧树脂固化物较好的柔韧性。在无促进剂存在下，上述反应进行极缓慢。但在路易斯碱作促进剂时，即使在0～20℃的低温下也可以固化。在常温下只有2～10min的适用期，显示出较快速的固化特性，但完全固化则需要1周的时间，加温则使反应更快，而且反应更完全。这种体系不仅在湿度高的情况下能固化，而且在碱性表面也有良好的粘接性，其固化反应机理与醇相似。

(2) 多硫化合物　它的一般结构如下：

$$HS-(C_2H_4OCH_2OC_2H_4-S-S)_n-C_2H_4OCH_2O-C_2H_4-SH$$

这种多硫化物其末端有硫醇（—SH）结构，是一种低分子量的齐聚物，它与液态聚硫橡胶不同，即使用路易斯碱作促进剂，也不具有低温度固化性能。多硫化合物可与普通叔胺或多元胺固化剂并用，则可在室温下固化。

4.8 环氧树脂固化用促进剂

环氧树脂与固化剂反应，除了一般的脂肪胺和部分脂环胺类固化剂可以在常温下固化外，其他大部分脂环胺和芳香胺以及几乎全部的酸酐固化剂都需要在较高温度下才能发生固化交联反应。为了降低固化反应温度，缩短固化反应时间，采用固化促进剂是必要的。前面已经介绍了一些固化促进剂，然而为了更全面地掌握促进剂的用法，本节将系统地介绍一下适用于胺类和酸酐类固化剂固化环氧树脂的促进剂。

4.8.1 亲核型促进剂

亲核型促进剂对胺类固化的环氧树脂起到单独的催化作用，而对酸酐类则起双重催化作用，即不但对酸酐而且对环氧树脂也起催化作用。

(1) 亲核型促进剂在胺与环氧树脂体系中对环氧基的催化机理是通过体系中的羟基进行阴离子醚化反应。

(2) 亲核型促进剂对酸酐的催化，在环氧树脂/酸酐固化体系中，认为环氧树脂与酸酐的反应为二级反应。先生成烷氧阴离子，与酸酐反应，产生新的羧基阴离子，它与环氧基再反应，又产生新的烷氧阴离子，这种反应交替进行，形成聚酯型交联结构。

(3) 亲核型促进剂对环氧树脂/酸酐中环氧基的催化机理，当加入酚、羧酸、醇或水，可对固化反应起加速作用。这些含有活泼氢给予体（HA）的加速顺序为酚＞酸＞醇≥水，这种顺序与亲核型促进剂形成氢键能力的大小是一致的。

HA与亲核型促进剂形成新的配合物，同样产生新的活化物，这样交替反应下去，产生聚酯型交联网络。亲核型促进剂也可以引发环氧基的催化聚合反应，得到聚醚交联网络结构；但是实验表明在70～160℃固化时，羟基与环氧基之间不发生反应，

即没有产生聚醚型交联结构。由于亲核型促进剂对酸酐和环氧基有明显的催化作用，因此已被广泛地应用。

亲核型促进剂大多属于路易斯碱，它们对环氧树脂具有较强的催化活性，路易斯碱性愈强，取代基的空间位阻愈小，那么催化活性愈大。促进剂的结构及性能对交联固化反应速率和固化物性能影响甚大。值得指出的是，有一些叔胺的盐类配合物如DMP-30的三2-乙基己酸盐和羧酸酯、甲肼以及由环氧化合物合成的氨基亚烷基胺盐等，咪唑及咪唑啉的鎓盐等，在室温下处于稳定的状态，使胶液的适用期大大延长；在加热100℃左右下则迅速分解产生叔胺，发生催化效应，像这类催化促进剂被称为潜伏性促进剂。

4.8.2 亲电型促进剂

（1）在环氧树脂/胺类固化体系中，亲电型促进剂是常用的促进剂，主要是采用路易斯酸或HA。以三氟化硼配合物为代表物。

（2）在环氧树脂与酸酐类进行固化交联反应时，采用亲电型促进剂主要有路易斯酸（BF_3、PF_5、AsF_5、SbF_6、SnCl）及其配合物。值得说明的是，有机酸、醇或酚对环氧树脂/酸酐固化反应的催化作用是先经过配合态，再生成固化交联结构的。因BF_3及其配合物的适用期过短，实用性欠缺；有机锡类价格较贵，故较少应用。但是有人提出与路易斯碱形成配合物，这样可以降低反应活性后再使用。也有人合成了一种π-芳烃铁盐配合物，此类配合物即使在室温下与环氧树脂的配合物也是稳定的，在所定温度下加热便能迅速反应，具有潜伏性促进剂的特点。

4.8.3 金属羧酸盐促进剂

在环氧树脂/酸酐固化体系中，除了上述由于加热产生的羧酸阴离子引发的环氧基的聚醚反应以外，还可以与酸酐协同作用形成聚酯结构网络。

在环氧树脂与酸酐类进行交联固化反应时，采用金属羧酸盐作促进剂，金属羧酸盐中的金属离子在反应前期有空轨道能与环氧基形成配合物进行催化聚合反应，后期由于固化反应体系放热量的增加，金属羧酸盐解离，这样由羧酸根阴离子进行催化聚合反应。它具有两种不同的催化机制，使交联体系固化物中既具有酯键又有醚键结构，常用锰、钴、锌、钙和铅等的金属羧酸盐作为促进剂，并在实际生产中得到应用。在对金属乙酰丙酮盐类的研究中发现，此类促进剂在常温下适用期长，可以作为环氧树脂固化反应中的潜伏性促进剂，其促进催化机理与金属羧酸盐一样。作者也曾对乙酰丙酮镧系过渡金属配合物作为酸酐固化双酚A环氧树脂的潜伏性促进剂做了许多研究工作。

4.9 潜伏性环氧树脂体系固化反应动力学参数的特征

4.9.1 问题的提出

环氧树脂/固化剂体系是以逐步聚合反应来实现固化的，因此其贮存适用期一般来讲都比较短，这就限制了它在某些领域中的进一步推广应用。所以，研制出在室温或低温下具有贮存稳定性，在高温下又具有快速固化反应特征的潜伏性环氧树脂体系，对实际生产来讲是十分必要的。

4.9.2 理论分析

环氧树脂固化体系的低温贮存稳定性和高温快速固化反应速率的问题，在本质上是固化反应速率与反应温度之间关系的问题。早在上个世纪末 Arrhenius 就总结了如下经验公式：

$$\ln K = E_a/RT + \ln A$$

Arrhenius 公式中的反应活化能 E_a 实质上是一个与温度 T 有关的变量，对某一环氧树脂体系而言，若体系在整个固化温度区间具有一致的固化反应机理，那么 $E_a(T) = E_a$(常数)，对于

此固化体系而言，若计算出体系的贮存温度 T_s 和固化温度 T_c 下的反应速率常数 K_s 和 K_c，便可以得到固化反应在整个固化温度区间的 Arrhenius 关系图，如图 4-18 所示。若使某一环氧树脂体系的贮存温度和固化反应温度不变，欲延长体系的贮存适用期和缩短固化反应时间，就意味着要降低 T_s 下的反应速率常数，增加 T_c 上的反应速度常数，即 $K_{s1}>K_{s2}$，$K_{c2}>K_{c1}$，其关系示意如图 4-19 所示。

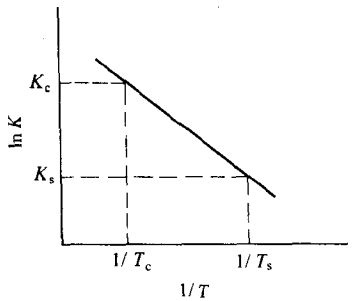


图 4-18　Arrhenius 关系图（一）

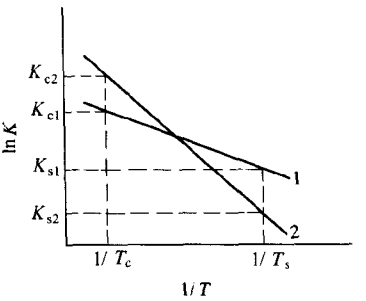


图 4-19　Arrhenius 关系图（二）

将图 4-19 中曲线 1 和曲线 2 比较后发现，后者有较大的截距和斜率，也就是体系 2 具有较高的固化反应活化能 E_a 和频率熵因子 A，即 $E_{a2}>E_{a1}$，$A_2>A_1$。由此可见，对于具有一致固化反应机理的环氧树脂体系而言，欲延长体系在室温或低温下的贮存稳定性和提高高温下的固化反应速度，则该体系就应具有较高的固化反应活化能 E_a 和频率熵因子 A 值。

对于在整个固化温度区间，体系不具有一致的固化反应机理的环氧树脂体系而言，根据 Arrhenius 公式，若想提供具有较好的低温贮存稳定性和高温快速固化反应的固化体系，那么需要体系具有 $E_a(T_c)<E_a(T_s)$，即随着固化温度的逐渐升高，其体系的固化反应活化能 $E_a(T)$ 越来越低，并且 $E_a(T_c)$ 与 $E_a(T_s)$ 值相差越大，那么体系的潜伏贮存性就越理想。此时的 Arrhenius

关系曲线如图 4-20 所示。

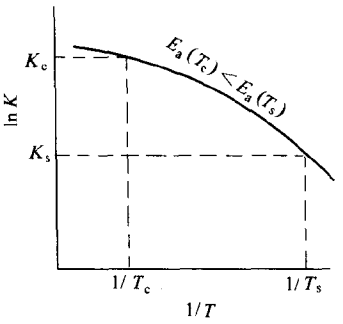


图 4-20 Arrhenius 关系曲线

众所周知，活化能是反应过程中体系各物质间的成键与断键的能量变化的量度，而频率因子是各反应物质反应前后混乱度的量度。双分子反应的 $E_a(T)$ 和 A 值都比单分子反应低，而通常的环氧树脂体系的固化反应全部都是双分子反应，因此很难达到室温贮存寿命长和高温固化时间短的目的。为此，若想研究设计出理想的潜伏性环氧树脂的配方体系，从反应机理的角度讲，必须将体系各物质间的固化反应转化为单分子反应为控制步骤的反应。为实现这种转化可以采用潜伏性固化剂或潜伏性促进剂。

对于潜伏性固化体系：

$$B—X \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} B + X$$

$$A + B \underset{\triangle}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} A - B$$

式中，B—X 是潜伏性固化剂；A 和 B 分别为反应性环氧树脂和固化剂。若 $K_2 \gg K_1$，便可以实现单分子反应控制整个固化反应的要求。

对于潜伏性促进剂体系：

$$C—X \underset{K_{-1}}{\overset{K_1}{\rightleftharpoons}} C + X$$

$$B + C \underset{\triangle}{\overset{K_2}{\rightleftharpoons}} B - C$$

$$A + B - C \xrightarrow[\triangle]{K_3} A - B + C$$

式中，C—X 是潜伏性促进剂；C 为促进剂；A 和 B 分别为反应性树脂的固化剂。若 K_2，$K_3 \gg K_1$，那么也可以实现单分子反应控制整个固化反应的要求。

4.9.3 一般性结论

潜伏性环氧树脂体系的动力学参数的特征是，应具有较高的固化反应活化能和频率熵因子，或者具有变活化能特征——既在低温或室温下体系具有较高的固化反应活化能，又在高温下具有较低的固化反应活化能。理论分析与有关实验结果相一致。

动力学参数特征的理论分析对研究潜伏性环氧树脂，寻求低温贮存稳定性和高温快速固化反应的实际问题有理论指导价值，是进行新型潜伏性固化剂和促进剂分子设计的重要的理论依据。

第 5 章　环氧树脂用辅助材料及改性

环氧树脂和固化剂组成的材料常常因某些性能诸如流动性能、韧性等不能满足某些使用领域的要求，因此需要对基本材料进行改性。改性的内容包括很多方面，例如，液体材料的流动性控制，固化引起的收缩或内应力的降低，固化物韧性的提高和固化物物性的调整等。这些改性不可避免地要涉及到包括采用稀释剂等流动调节剂，以及加入增塑剂、增韧剂和填料等改性剂作为辅助材料。在环氧树脂改性时材料的性能是有得有失的，要求仅改进某一性能而保持其他性能不变是很困难的。环氧树脂材料的设计者只能努力做到改进环氧树脂材料某一性能的同时，尽可能使其他性能少受损失。本章仅就这些问题进行较详细的讨论。

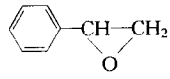
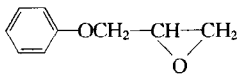
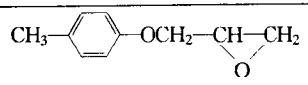
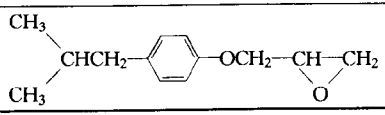
5.1　稀　释　剂

环氧树脂材料要求的黏度依用途的差别而定，例如涂料、浇铸和浸渍等用途所要求的黏度比液态的 DGEBA 树脂的黏度还要低。当然，各种用途不同，要求其黏度大小也不一样。高黏度环氧树脂可加入稀释剂来降低环氧树脂体系的黏度和改进工艺性能。通常稀释剂按机能分为非活性稀释剂和活性稀释剂。

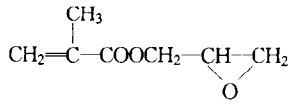
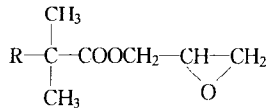
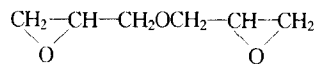
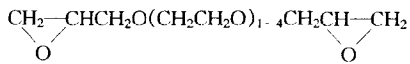
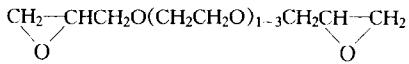
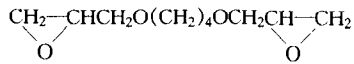
5.1.1　非活性稀释剂

非活性稀释剂与环氧树脂相容，但并不参加环氧树脂的固化反应，因此与环氧树脂互容性差的部分在固化过程中分离出来，完全互容的部分也依沸点的高低不同而从环氧树脂固化物中挥发掉。由于这种非活性稀释剂的加入，环氧树脂固化物的强度和模量下降，但伸长率得到了提高。最常用的非活性稀释剂有邻苯二

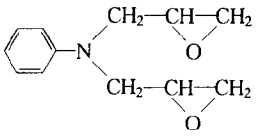
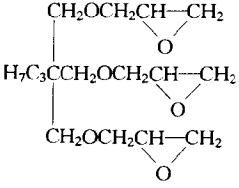
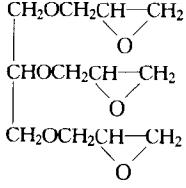
表 5-1　典型活性稀释剂的化学结构与性状

名　称	略　称	结　构　式	环氧当量	沸点/℃	黏度(25℃)/Pa·s
正丁基缩水甘油醚	BGE	$CH_3(CH_2)_3OCH_2-CH-CH_2$ (O)	130～140	165	0.0015
烯丙基缩水甘油醚	AGE	$CH_2=CHCH_2OCH_2-CH-CH_2$ (O)	98～102	154	0.0012 (20℃)
5-乙基己基缩水甘油醚	EHAGE	$CH_3CH(CH_2)_4OCH_2-CH-CH_2$ (CH_2CH_3, O)	195～210	257	0.002～0.004
苯乙烯氧化物	SO		120～125	191.1	0.002 (20℃)
苯基缩水甘油醚	PGE		151～163	245	0.007 (20℃)
甲酚缩水甘油醚	CGE		182～200	—	0.006 (25℃)
对异丁基苯基缩水甘油醚	BPGE		220～250	175 (2.3kPa)	0.02

续表

名　称	略　称	结　构　式	环氧当量	沸点/℃	黏度(25℃)/Pa·s
甲基丙烯酸缩水甘油酯	GMA		142	189	0.0015
三级羧酸缩水甘油酯	カージュロイ		240～250	135	—
二缩水甘油醚	DGE		130		—
聚乙醇二缩水甘油醚	PEGGE		130～300	—	0.015～0.017
聚丙二醇二缩水甘油醚	PPGGE		150～360	—	0.02～0.08
丁二醇二缩水甘油醚	BDGE		130～175	—	0.01～0.03

续表

名　称	略　称	结　构　式	环氧当量	沸点/℃	黏度(25℃)/Pa·s
二缩水甘油基苯胺	DGA		125～145	—	0.05～0.1
三甲醇基丙烷三缩水甘油醚	TMPGE		135～160	—	0.1～0.16
丙三醇三缩水甘油醚	GGE		140～170	—	0.115～0.17

甲酸二丁酯及二辛酯。添加 17 份的邻苯二甲酸二丁酯使双酚 A 型环氧树脂的黏度从 15Pa·s 降至 4Pa·s。此外丙酮、松节油、二甲苯亦可作为非活性稀释剂，某些酚类化合物同样可作为稀释剂，同时又是胺类固化剂的活性促进剂，如煤焦油。煤焦油中的酚类化合物可以和环氧基发生反应，添加环氧树脂量的 10%～20%，对环氧树脂固化物的性能影响不大，这主要作为涂料来使用，煤焦油可以改善环氧树脂固化物的憎水性，但减弱了对酸和溶剂的破坏的抵抗能力。

5.1.2 活性稀释剂

活性稀释剂主要是指含有环氧基团的低分子环氧化合物，它们可以参加环氧树脂的固化反应，成为环氧树脂固化物的交联网络结构的一部分。一般活性稀释剂分为单环氧基、双环氧基和三环氧基活性稀释剂，见表 5-1。有些单环氧基稀释剂，如丙烯基缩水甘油醚、丁基缩水甘油醚和苯基缩水甘油醚对于胺类固化剂反应活性较大；而另一些烯烃或脂环族单环氧基稀释剂对酸酐固化剂反应活性较大。

总之，从改性环氧树脂材料的观点看，活性稀释剂的实用价值比非活性稀释剂高，例如在粘接、浇铸等情况下挥发有困难，因此非活性稀释剂可能带来阻碍环氧树脂的固化反应或者产生气泡等不利的结果，在这种情况下使用活性稀释剂可以得到满意的效果。选择活性稀释剂要适当，以求取得更好的效果，一般来说，选择活性稀释剂的条件应满足：①稀释效果好；②尽可能不损害环氧树脂固化物的性能；③卫生、安全性高，毒性刺激性小。从不损害环氧树脂固化物性能的观点看，双环氧基和三环氧基化合物性能优良，但却存在稀释效果差的缺点。

5.2 触 变 剂

在环氧树脂组分中有些是互不相溶的，相对密度悬殊（如环

氧/填料体系），从而在贮存过程中会发生沉淀，而影响固化物的性能。特别在垂直面、仰视面上进行涂覆和填充时，要求环氧树脂物料不发生流淌和滴落。这时就要求施工时，物料有一定的流动性，不能够很快固化保持一定的形态。这些要求是采用高分子量环氧树脂以及添加普通无机填料是无法实现的，非采用触变剂不可。

5.2.1 触变性与触变剂

触变性是指物料受剪切和静置状态下，溶胶和凝胶可反复逆转的一种现象。

对凝胶物料施加剪切力，起初阻力很大，随着时间的延长而逐渐降低，达到一定值后变成了溶胶；再解除剪切力，溶胶的阻力逐渐恢复，物料重新变成了凝胶。

触变性程度可以此物料溶胶态变成凝胶所需时间来表示，也可以用表示被增黏的物料流变特性的数据，即触变指数（*TI*）来表示。它用Brookfield黏度计在室温下测定，该指数高说明触变性好，指标为1时该液体没有结构黏性，仍然是牛顿流体。

触变剂是一种具有很大表面积的不溶性添加剂。气相二氧化硅的表面水流动态物料母体之间有形成氢键的可能性，因此它是最有效的触变剂。

高分散的气相二氧化硅（商品名为气溶胶，俗称白炭黑）。它是在氢气、氧气燃烧状态下由四氯化硅水解而成。反应式如下：

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

$$SiCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SiO_2 + 4HCl$$

比表面积与粒径高分散性是气相二氧化硅最重要的参数。它的比表面积是50～400m^2/g，粒径为7～40nm，粒子几乎是球形的，不存在细孔。它和沉淀法制备的二氧化硅是截然不同的。

（1）气相二氧化硅的表面特性　气相二氧化硅粒子表面有SiOH存在，如图5-1所示，因此相互间有氢键缔合的倾向，这也是粒子间相互凝集形成三维网状结构的原因。

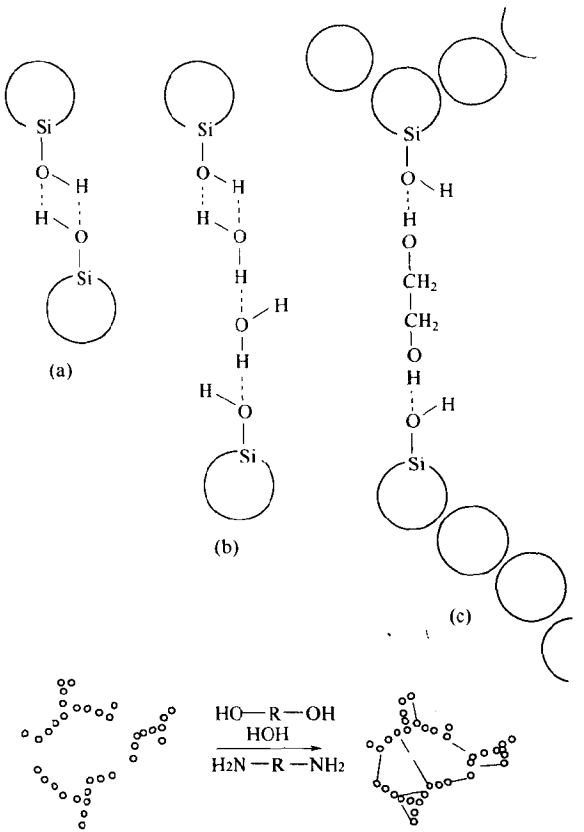


图5-1　末端有羟基或氨基的有机物和气相SiO_2的相互作用

在聚合物料中由于气相二氧化硅的网状结构使物料的黏度上升，但一旦受到剪切力作用（搅拌、振动、混合）网状结构将被破坏，物料的黏度迅速下降。剪切力一旦消失，气相二氧化硅的三维网状结构再次使物料黏度又很快上升。

（2）气相二氧化硅在物料中的行为　气相二氧化硅在不同的物料中其触变效果是不同的，即使在非极性的物料中，也能赋予其优良的增稠性。

在极性物料中气相二氧化硅的触变效果不好，这主要是由于极性物料中分子的氢同气相二氧化硅表面的硅酸基相结合，排斥了气相二氧化硅粒子间的氢键缔合。但用高温加水分解法制得的氧化硅与气相二氧化硅组成的混合物能够使极性物料增稠。气相二氧化硅在多官能基有机化合物作添加助剂的极性物料中能够提高增稠效果，这种添加助剂一般是环氧树脂的高分子量固化剂，如聚酰胺等，如图 5-2 所示。

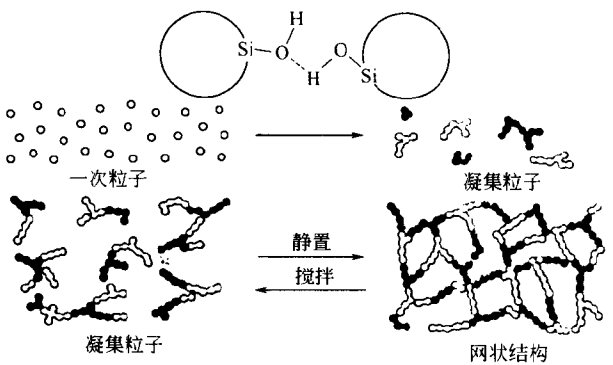


图 5-2　气相二氧化硅粒子间的相互作用

5.2.2　在不含固化剂的环氧树脂中增稠

环氧树脂是含有环氧基、羟基等多种极性官能团的预聚物，它对各种无机物表面均有良好的润湿性。当在环氧物料中加入 10%（质量分数）的气相二氧化硅就可以获得良好的触变性。

气相 SiO_2 在环氧树脂中的添加量应根据加工特性，应用技术要求来决定。一般为环氧树脂的 2%～5%（质量），在浇铸和

涂料中，为了提高其加工性，在环氧树脂中添加量可多达 10%（质量）。其混合方法为：①室温下在混炼机中混炼；②将环氧树脂加热，在高速搅拌下加入气相二氧化硅。

气相 SiO_2 对环氧树脂流动性的影响与气相 SiO_2 的比表面积和粒径有关。比表面积大的气相 SiO_2 增稠作用大，粒径越小增稠作用越大。气相二氧化硅中的水分和 pH 值对环氧树脂的增稠作用影响不大。此外，气相 SiO_2 对环氧树脂体系的适用期没有影响。

5.2.3 在含有固化剂的环氧树脂中气相二氧化硅的触变效果

气相 SiO_2 的触变效果由于环氧树脂组分中胺类固化剂的加入而加大，这主要是由于氨基能加剧气相 SiO_2 的网状结构。

在环氧树脂中添加胺类固化剂后，发现不同种类的固化剂对气相 SiO_2 的分散状态和流变特性有不同的影响。

一般来讲，较少量的气相 SiO_2 就可以在低分子量的脂肪胺作为固化剂的环氧树脂物料发挥增稠效果。而在高分子量的脂肪胺（如聚酰胺类）固化剂的环氧树脂物料只有添加较多的气相 SiO_2 才能发挥较好的增稠效果。

脂环族多元胺的环氧树脂物料中需要添加较多的气相 SiO_2 才能发挥触变效果。

含有胺加成物的改性环氧树脂物料中气相 SiO_2 的增稠及触变效果比未改性的双酚 A 环氧树脂物料差。

芳香族胺类固化剂的环氧树脂物料中，气相 SiO_2 的触变效果较差，即使用量加入 7%（质量），也仅能获得增稠而没有触变性能。

在环氧树脂固化剂物料中添加气相 SiO_2，除可以增稠以外，还可以改进固化物的均匀性能，这对于环氧树脂涂料及胶黏剂的应用是十分重要的。

5.3 填料对环氧树脂的改性

填料一直广泛地作为增量剂，以期降低制造成本，改善某些性能。环氧树脂在某些场合下亦采用填料综合改进机械、热或电性能，特别是降低收缩率。为了获得良好的改性效果，重要的是充分考虑填料与基体树脂的粘接性，采用偶联剂处理对改善粘接性是行之有效的方法。下面对常用的填料种类、形状、适应性及改进效果分别加以介绍。

5.3.1 填料的种类及用途

填料的种类非常多，其中在环氧树脂中具有代表性的填料的形状和适应性见表 5-2。填料的适应性不仅取决于填料的化学组成，还与其形状及颗粒的大小（粒径或粒度）有关。例如，为改进机械性能，最好采用针状或纤维状（棒状）填料，这种填料有玻璃、石棉、黏土、碳酸钙等；要改进热传导性，可采用导热好的铝、镁及其化合物，各种结晶性硅石、金属等。

加入填料不可能使所有的性能都得到改进，往往改进了第一使用性能，其他性能相应下降。例如，在电气用途中，配合氢氧化铝以期改进机械性能和阻燃性能，但却导致介电性能和电气绝缘性能的降低。因此，往往需要根据具体的使用要求，将某种或几种填料混合添加，才能得到满意的改进效果。

5.3.2 填料的改性效果

填料可以改进如下性能。

① 机械性能　拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、尺寸稳定性、耐磨性能等。

② 热性能　热老化性、热变形温度（HDT）、高温特性，降低热膨胀系数、热传导性，赋予阻燃性（延迟燃烧性、自熄性，提高着火点）。

③ 电气性能　提高耐电弧性、高温绝缘及高温介电性能。

表 5-2　各种无机填料的性状及适应性能

填　料	组　　成	相对密度	颗粒尺寸/μm	粒子形状	色　调	适应性
石棉	$3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ 或镁、铁、钠的硅酸盐	2.4～2.6	—	纤维状	灰	eghi
氧化铝	Al_2O_3	3.7～3.9	30～150	板状	白	efg
高岭土	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	2.58	0.5～50	六角板状	白	behij
炭黑	C	1.8	0.01～40	球状	黑	bed
石墨	C	2.26	5～45	薄片状	黑	ade
硅微粉	SiO_2	2.3	0.015	球状	白	k
硅酸钙	$CaO \cdot SiO_2$	2.89	5～20	针状	白	eg
硅藻土	$SiO_2 \cdot nH_2O$	2.00	40～80	不定形	乳白	k
氧化镁	MgO	3.40	40～80	—	白	—
氧化钛	TiO_2	4.26	0.2～50	球状	白	bf
氢氧化镁	$Mg(OH)_2$	2.40	40～80	—	白	—
氢氧化铝	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$	2.40	0.5～60	板状	白	edhj
石英粉	SiO_2	2.6	50～800	不定形	白	deg

续表

填　料	组　　成	相对密度	颗粒尺寸/μm	粒子形状	色　调	适应性
熔融硅石	SiO_2	2.2	1～140	不定形	白	cdefgh
硼碳酸物	BN	2.30	1～5	板状	白	cdefghj
碳酸钙	$CaCO_3$	2.7	1～50	不定形	白	be
碳酸镁	$MgCO_3$	2.8	40～150	—	白	beh
二硫化钼	MoS_2	4.8	0.5～40	板状	黑	a
重晶石	$BaSO_4$	4.4	—	板状	白	h
白土亚	$CaCO_3$	2.7	40～80	不定形	白	be
云母	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	2.8～3.1	10～80	薄片状	灰白	fgh
寿山石黏土	$Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	2.7～2.9	40～80	板状	白、土黄	bek
无水石膏	$CaSO_4$	2.96	10～50	不定形	白	e
金属粉	Fe、Al、Mg、Zn、Ag 等	3.1～13.1	5～200	晶体	白、红黑	acd

注：a——耐磨性；b——着色性；c——热传导性；d——导电性；e——尺寸稳定性；f——介电性；g——电阻性；h——耐水（化学药品性）；j——耐热性；k——稳定性。

④ 耐化学药品性　提高耐酸性、耐碱性、耐水性、耐溶剂性能。

⑤ 改善操作性能　增黏（增稠）、触变性、降低固化放热、减少固化收缩。

（1）机械性能　加入填料的主要目的在于改进机械性能，改进效果取决于填料自身的性质、颗粒的大小及用量的多少。例如填料为硅石，偶联剂是加入热固性树脂/填料混合物中的。研究结果认为，弯曲强度、模量随填料添加量增加而首先提高，破坏能量在填料添加初期上升，到达极大值继而下降。

机械性能对温度的依赖性也由于填料的加入有所变化。研究温度与拉伸强度的关系（硅石填料）表明，填料颗粒的大小不同，作用效果差别很大。在高温区的拉伸强度，无论填料颗粒大小如何都因填料的加入而提高；在室温附近，填料颗粒大小不同，对拉伸强度影响极大，颗粒大的，拉伸强度不但不提高，反而大幅度下降。这是因为固化物在高温下呈韧性破坏而在低温玻璃态转变为脆性破坏，玻璃态区填料不但起不到增强效果，反而成为裂纹的产生源。

关于高温下的增强效果，加入填料希望能提高 HDT。但是研究各种填料的添加量与固化物 HDT 的关系表明，大多填料对耐热性几乎没有贡献，有的还会降低 HDT，只有少数几种填料如碱性碳酸镁、石棉和云母可以使固化物 HDT 提高。

（2）电性能　填料用来改善电性能的情况不多，除改进固化物耐电弧性能外，填料对电绝缘性和介电性能都可能产生不良影响。填料含有吸湿性杂质和易离子化的物质，即使不含有这些物质也易包藏水分，所以电绝缘性就要下降，例如一些含碱土金属的填料和纤维状填料（石棉）之类就是如此。因此，为除去杂质常常将填料进行焙烧。作为电气材料使用的填料有硅石、氧化铝、云母等，通常使用的硅石，特别是熔融硅石具有高绝缘性和

耐湿绝缘性，同时有优异的介电性能和低热膨胀系数，常常作为超高压变压器用材料。

填料对电气性能改进最大的是耐电弧性。研究填料与耐电弧性的关系表明，随着填料配合量的增加，耐电弧性几乎成直线关系上升，其中氢氧化铝改进效果最好。耐电弧性不仅与填料用量有关，也受填料颗粒大小和形状的影响。

体积电阻与硅石用量的关系：随着硅石用量增加，体积电阻率提高；如果温度上升，填料用量的影响变小。对于介电性能而言，只要采用绝缘性能优良的填料，所受的影响甚小。

在谈到材料电气性能的问题时，人们往往更关心材料所处的环境和经时变化。在使用环境温度和湿度条件下电气性能如何变化必须加以注意。一般来讲，采用钛酸酯系列偶联剂比用硅烷系列偶联剂处理的填料可以更加改进耐湿性能。

(3) 热性能　热性能中十分重要的是热膨胀系数和热传导性。它们都因填料的加入得到大幅度改善。有研究指出，填料的添加带来线膨胀系数明显下降，相对密度不同的填料其改进效果不同，但是相对密度相近的填料（氧化铝、硅石、滑石和云母）之间的差异主要取决于填料本身的性能。

热传导性与填料用量的关系研究结果表明，固化物的热传导性几乎随填料用量增加成正比上升。当然，填料自身的特征对改进效果起着很大的作用，填料自身的热传导性越高，则由它配合的固化物的热传导性也越高。

(4) 阻燃性能　按阻燃功能来分，可以把填料分为一般性填料和阻燃性填料。所谓阻燃性填料是指那些如三氧化二锑、氢氧化铝、水合石膏等加入到热固性树脂中使固化物具有阻燃性能(氧指数提高)。即使加入一般性填料，也会由于树脂比例减少，而使着火点提高，燃烧能量降低。随着固化物中填料量的增加，其燃烧的速率减慢，燃烧速率延迟效果特别大的是阻燃填料类的

水合物，热主要是由于燃烧过程中结合水吸热所致。这些阻燃填料中氢氧化铝的效果最佳，三氧化锑也是较好的品种，同时与有机卤化物并用具有协同阻燃效应。

(5) 耐化学药品性　耐化学药品性主要取决于固化物的化学性质。填料的加入不一定都能提高耐化学药品性。但是填料的引入降低了有机固化物的比例，使表观耐化学药品性多少有些提高。填料对耐水性和耐酸、耐碱及耐溶剂性能的改进效果差别很大。一般来讲，填料用量增加，固化物吸水率降低，对耐水性而言，因填料种类和用量不同，其效果差别很小，但是因为填料种类和用量不同，其耐化学药品性差别甚远。所以在实际使用过程中要根据不同的用途选择有效的填料和用量。

(6) 工艺性能　填料除了具有某种功能性用途之外，还可以改进树脂配方的增黏（增稠）、触变性能。由于填料的加入，使得固化物中树脂比例减少，因此降低了树脂的固化放热，使体系在比较平稳的状态下发生固化反应，从而减少了树脂的固化收缩，使树脂体系开裂的可能性变小。总之，填料在树脂配方体系中对改善操作工艺性是有利的。

5.4　纤维增强材料

21 世纪，先进复合材料（ACM）的开发与应用将进入飞速发展的时期，因此复合材料用增强体的开发十分重要。凡是在聚合物基复合材料中起到提高强度、改善性能作用的组分均可以称为增强材料。以环氧树脂为基体的复合材料用新型纤维状增强材料的品种有：玻璃纤维、碳纤维、聚芳酰胺（芳纶）纤维、硼纤维、超高相对分子质量聚乙烯纤维等。由于篇幅所限，仅对上述 5 种纤维作简要介绍。

5.4.1　玻璃纤维

玻璃纤维是由熔化的玻璃溶液以极快的速度抽成的细丝状的

材料，通过合股、加捻成玻璃纤维纱。它可以再纺织成玻璃纤维带、玻璃布等纤维制品。

玻璃是由若干种金属或非金属氧化物构成的，不同的氧化物将赋予玻璃或玻璃纤维不同的工艺及最终制品的性能。

(1) 玻璃纤维的种类、组成及特性　玻璃纤维的种类很多。按照碱含量分类，可以把玻璃纤维分成有碱纤维、中碱纤维和无碱纤维（碱金属氧化物含量分别为＞10%、2%～6%和小于1%）。按化学组成分类，在归类玻璃纤维性能及特性方面是便利的。因此在此将作详细的介绍。

玻璃纤维主要是由 SiO_2、镁、钙、铝、铁、硼的氧化物构成的。它们对玻璃纤维的性能以及工艺特点起到非常重要的作用。SiO_2 的存在导致玻璃具有低的热膨胀系数；Na_2O、Li_2O、K_2O 等碱金属氧化物具有低的黏度，可以改善玻璃的流动性；CaO、MgO 等碱土金属氧化物在玻璃中能改进制品的耐化学性、耐水性及耐酸、碱性能；Al_2O_3、Fe_2O_3、ZnO、PbO 等金属氧化物可以有助于玻璃及制品耐化学腐蚀性。上述玻璃中氧化物的不同组合可以产生出不同性能的纤维玻璃成分。目前已经商品化的纤维用玻璃成分如下。

① A-玻璃纤维　亦称高碱玻璃，是一种典型的钠硅酸盐玻璃，它的 Na_2O 含量高达14%，因而耐水性很差，较少用于玻璃纤维生产。在国外主要用在生产玻璃棉、屋面沥青增强材料中。

② E-玻璃纤维　亦称无碱玻璃纤维，系一种硼硅酸盐玻璃，是目前应用最为广泛的一种玻璃纤维。具有良好的电绝缘性及一般的力学性能。缺点是易被无机酸侵蚀，故不适于用在酸性环境中。

③ C-玻璃纤维　亦称中碱玻璃纤维，其特点是含有一定量的 B_2O_3，耐化学性特别是耐酸性优于无碱玻璃，但是电气性能差、力学性能不高。主要用于生产耐腐蚀的玻璃纤维产品。

④ S-玻璃纤维　它是一种高强度玻璃纤维，玻璃成分中SiO_2含量高，熔点高，拉丝作业困难，因此价格较贵。其玻璃纤维制品主要用在军工和国防工业领域中。

⑤ AR-玻璃纤维　也称为耐碱玻璃纤维，主要是为了增强水泥制品而研制开发的。玻璃成分中含有16%的ZrO，故耐碱性大大增强。

⑥ E-CR玻璃纤维　是一种改进的无硼无碱玻璃纤维，用于生产耐酸性、耐水性要求很高的玻璃钢制品。其耐水性比无碱玻璃纤维提高7～8倍，耐酸性比中碱玻璃纤维还要好一些。

⑦ D-玻璃纤维　亦称低介电玻璃，属电子级产品，主要生产介电常数（3.8～4.2）和介电强度要求高的玻璃钢制品。

⑧ Q-玻璃纤维　属电子级玻璃纤维，其特点是SiO_2含量高（达到99%），介电常数极低（3.5～3.7），主要用于制造高频传输用高性能印刷电路板。

⑨ H-玻璃纤维　属于特种玻璃纤维制品，它的主要特点是具有高的介电常数（11～12）。有利于制成小型化的印刷电路板。

（2）玻璃纤维织物的种类及特点

根据不同的用途，玻璃纤维可以织成布（方格布、斜纹布、缎纹布、罗纹布和席纹布）、玻璃带（分为有织边带和无织边带）主要织纹是平纹，玻璃纤维毡片（短切原丝毡、连续原丝毡）。

5.4.2　碳（石墨）纤维

碳纤维是由有机纤维或低分子烃气体原料经过加热至1500℃，所形成的由不完全石墨结晶沿纤维轴向排列的一种纤维状多晶碳材料。其碳元素的含量达95%以上。

碳纤维制造工艺分为有机先驱体纤维法和气相生长法。应用的有机先驱体纤维主要有聚丙烯腈（PAN）纤维、人造丝和沥青纤维等。目前世界各国发展的主要是PAN碳纤维和沥青碳纤维。工业上生产石墨纤维是与生产碳纤维同步进行的，它需要再

经高温（2000～3000℃）加热处理，使乱层类石墨结构的碳纤维变成高均匀、高取向度结晶的石墨纤维。气相生长法制得的碳纤维称为气相生长碳纤维（VGCF）。

碳纤维按力学性能又分为通用级（GP）和高性能级（HP级，包括中强型 MT、高强型 HT、超高强型 UHT、中模型 IM、高模型 HM 和超高模型 UHM）。前者拉伸强度小于 1000MPa，拉伸模量低于 100GPa；后者拉伸强度可高于 2500MPa，拉伸模量大于 220GPa。

碳纤维具有低密度、高强度、高模量、耐高温、抗化学腐蚀、低电阻、高导热、低热膨胀、耐化学辐射等特性。还具有纤维的柔曲性和可编性，比强度和比模量优于其他无机纤维。碳/环氧基复合材料的拉伸强度超过铝合金。但是碳纤维性脆、抗冲击性和高温抗氧化性较差。

碳纤维增强环氧树脂基复合材料制品已广泛应用于制作火箭喷管、导弹头部鼻锥、飞机、人造卫星的结构部件等国防工业领域中。

此外，还广泛用于制造运动器件（各种球拍和杆、自行车、赛艇等），也用作医用材料（如制作人工韧带、骨骼、齿根等）、密封材料、制动材料、电磁屏蔽材料和防热材料等。还可能大量用于建筑材料。

5.4.3 芳纶纤维

凡聚合物大分子主链是由芳香环和酰胺键构成的聚合物称为芳香族聚酰胺聚合物（树脂）。由它纺织而成的纤维总称为芳香族聚酰胺纤维，中国简称芳纶纤维。美国称为 Kevlar 纤维。

芳纶纤维主要有两大类：一类是全芳族聚酰胺纤维，另一类是杂环聚芳酰胺纤维。

虽然可合成应用的品种很多，但目前可供复合材料使用的主要品种有聚对苯二甲酰对苯二胺（PPTA）、聚间苯二甲酰间苯

二胺（MPIA）、聚对苯甲酰胺（PBA）和共聚芳酰胺纤维。

芳纶纤维具有耐高温、高强度和高模量和低密度（1.39～1.44）的特性。但是芳纶纤维耐酸、耐碱性和耐化学介质的能力较差。不同种类的芳纶纤维具有不同的特性。

（1）PPTA 纤维　是芳纶纤维应用最为普遍的一个品种。美国杜邦公司于 1972 年研制开发成功，其后荷兰的 Akzo 公司的 Twaron 纤维系列、俄罗斯的 Terlon 等纤维也相继投入市场。中国 20 世纪 80 年代中期试生产的芳纶 1414 也为该类纤维。

PPTA 纤维具有微纤结构、皮芯结构、空洞结构等不同形态结构的超分子结构，这些结构特点是形成各类 PPTA 纤维不同强度、不同模量性能的基础。

（2）PBA 纤维　它是 20 世纪 80 年代初由中国开发研制成功的，定名为芳纶 14。

PBA 纤维具有与 PPTA 纤维相似的主链结构。但是红外光谱和 X 光衍射光谱研究表明：仲酰胺的吸收谱带相对比强度有差异，波数与位置也不完全一样，取向度高达 97%，因此模量比 PPTA 纤维略高，拉伸强度比 PPTA 约低 20%左右，此外，热老化性能和高温下的强度保持率也比 PPTA 高。这些性能使其更有利于用作复合材料的增强材料。

（3）对位芳酰胺共聚纤维　采用新的二胺或第三单体合成新的芳纶是提高芳纶纤维性能的重要途径。目前主要的品种有日本帝人公司的 Technora 纤维和俄罗斯的 CBM 及 APMCO 纤维。

① Technora 纤维　它是由对苯二甲酰氯与对苯二胺及第三单体 3,4′-二氨基二苯醚在 N,N'-二甲基乙酰胺等溶剂中低温缩聚而成的。纤维的密度仅为 1.39，拉伸强度达到 3.40GPa，模量达到 64GPa，断裂延伸率达到 4.6%，热分解温度在 500℃以上。

② 聚对芳酰胺苯并咪唑纤维　俄罗斯商品牌号为 CBM 的芳纶纤维属此类芳杂环共聚芳纶纤维，一般认为它是在原 PPTA

的基础上引入对亚苯基苯并咪唑类杂环二胺，经低温缩聚而成的三元共聚芳酰胺体系，纺丝后再经高温热拉伸而成。据介绍，CBM 纤维结构中含有叔胺基，它提供了多个空轨道，能吸引苯二甲酰胺芳香环上的 π 电子，并可进一步杂化，形成更为稳定的化学键，因此使其纤维强度优于 PPTA，这是一种非晶形的高分子结构。

APMCO 纤维则是 PPTA 溶液和 CBM 溶液以一定比例混合抽丝而得到的一种“过渡结构”。通过纤维结构的改变和后处理工艺的调整，可得到一系列性能不同的 APMCO 纤维。因此 APMCO 这种以一定比例 PPTA 和 CBM 混合的“过渡结构”就兼有结晶形刚性分子和非晶形分子特征。因此 APMCO 纤维的性能明显高于 Kevlar 纤维，并且由于其分子链中的叔胺和亚胺原子易与基体中的环氧官能团作用，故导致纤维基体界面可能形成比较牢固的网状结构，因此其剪切强度远高于 Kevlar 纤维。

芳纶纤维干纱的单丝和复丝测得的纤维强度，并不能真实地反映芳纶纤维复合材料的性能，因为芳纶纤维是皮-芯结构，基体树脂对其复合材料的性能影响是不能忽视的。芳纶纤维复合材料在密度和强度方面，比起玻璃纤维复合材料具有更显著的优异性能、除压缩强度、剪切强度略低外，其他性能均高于玻璃纤维复合材料。

芳纶纤维复合材料最突出的性能是它具有高应力-断裂寿命，良好的循环耐疲劳性能和显著的振动阻尼特性。

芳纶纤维与碳、硼等高模量纤维的混合，可得到应用上需要的高的压缩强度、剪切强度，是使用任何单一纤维增强材料所不得比拟的。

芳纶纤维增强环氧树脂基复合材料主要用于航空航天领域中。如 Kevlar-49 浸渍环氧树脂注浇美国核潜艇“三叉戟”C_4 潜-地导弹的固体火箭发动机壳体；前苏联的 SS-24、SS-25 铁路

和公路机动洲际导弹用各级固体发射架机壳体；德国的 M_4 导弹 402K 发动机壳体。芳纶纤维/环氧基复合材料还大量应用于制造先进军用飞机。此外，芳纶纤维/环氧树脂制备的含有金属内衬的压气瓶在航天航空领域中也得到了广泛的应用。

芳纶纤维/环氧基复合材料还用于战舰和航空母舰的防护装甲和声呐导流罩等。

芳纶纤维复合材料板、芳纶与金属复合装甲板已广泛用于防弹装甲车、直升飞机防弹板和防弹头盔等。

芳纶纤维增强环氧树脂基复合材料可以用于制造弓箭、弓弦、羽毛球拍等体育运动器件。还广泛应用在制成高性能集成电路和低线膨胀系数印刷电路板等电子绝缘设备中。

5.4.4 超高相对分子质量聚乙烯纤维

超高相对分子质量聚乙烯（UHMWPE）纤维是由荷兰 DSM 公司在 1979 年申请了第一项发明专利的基础上，于 1990 年开发研制成功的，商品名“Dyneema”。随后日本东洋纺、日本三井石化和美国联合信号公司先后取得了 DSM 的专利许可权，开始进行开发和生产，使其纤维强度由最初 6.4CN/dtex，达到 37CN/dtex。

UHMWPE 纤维的制造技术，首先采用了一般的 Ziegler Natta 催化剂体系将乙烯聚合成 100 万以上相对分子质量，约为普通聚乙烯纤维的 30～60 倍。

UHMWPE 纤维的表面自由能低，不易与环氧树脂基体黏合，对其进行表面处理以便提高它与基体的界面黏合性能。主要的处理方法有：①表面等离子反应方法；②表面等离子聚合方法。

该纤维是目前比强度最高的有机纤维。在高强度纤维中它的耐动态疲劳性能和耐磨性能最高，耐冲击性能和耐化学药品性也很好，但是最大缺点是其极限使用温度只有 100～130℃，蠕变

较大，因此，限制了它在许多领域中的应用。

目前主要应用在制备耐超低温、负膨胀系数、低摩擦系数和高绝缘等性能较高的制品领域中。

5.4.5 硼纤维

硼纤维是用化学气相沉积法使硼（B）沉积在钨（W）丝或其他纤维芯材上制得的连续单丝。芯材直径一般为 3.5～50μm，制得的硼纤维直径有 100μm、140μm、200μm 三种。大直径的 B 纤维的综合性能较好，并有利于降低成本，但是直径过大，缺陷增多，目前以直径 140μm 的纤维应用最多。

硼纤维的拉伸强度约为 3.5GPa，模量约为 400GPa，密度约为 2.5g/cm^3。因此硼纤维最突出的优点是密度低，力学性能好。

硼纤维作为复合材料增强纤维，主要用途是制造对重量和刚度要求高的航空、航天飞行器的部件，如美国的军用飞机 F-14、F-15 中已有使用。此外在超导发电机、超离心设备、高速、高受力旋转的机械设备中也有应用。

5.5 偶联剂对填料进行表面处理及作用

为提高填料、纤维增强材料等的改性效果，有必要采用偶联剂对其表面进行处理。可用的偶联剂主要有硅烷系和钛酸酯系偶联剂，两者处理效果和使用性能都有一些差异。它们的化学结构如图 5-3 所示。



硅烷偶联剂　　钛酸酯偶联剂

图 5-3　硅烷系和钛酸酯系偶联剂的化学结构

硅烷偶联剂的无机官能团为三官能度，即 [Si—$(OR_2)_3$]，钛酸酯系偶联剂的无机官能团为单官能度，即 [Ti—(OR_2')]。偶联剂上键合的有机官能团是氨基、硫醇基、乙烯基、环氧基、脲基等。无机官能团同玻璃类或硅石（二氧化硅）等无机填料起反应，有机官能团同环氧或不饱和聚酯树脂或热固性树脂用固化剂发生键合反应，偶联剂起中介层的作用。因此可以选用能够同环氧基或羟基有反应性的基团作有机基团。

偶联剂的作用机理如图 5-4 所示。硅烷系和钛酸酯系有些不同。以玻璃类无机基质表面处理为例，硅烷系偶联剂先是它的烷氧基水解生成硅烷醇，再与玻璃类表面的 Si—OH 起缩合反应，形成化学键；而钛酸酯系没有水解过程，只一步反应。此外用硅

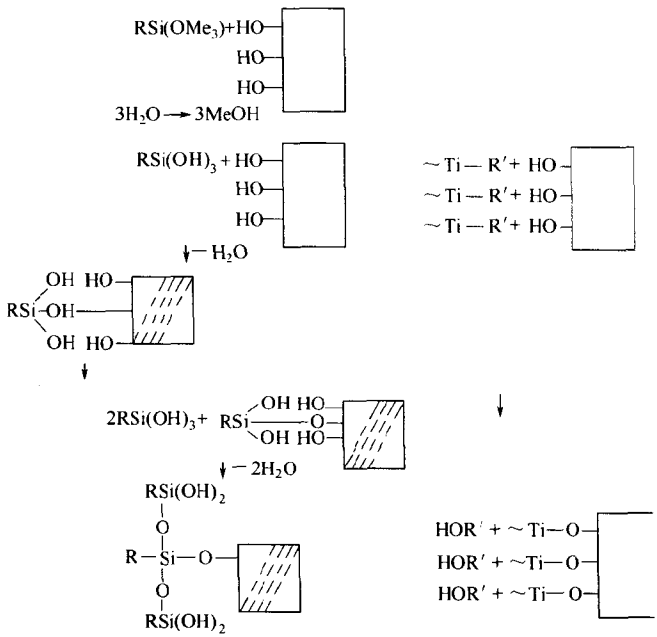


图 5-4　硅烷系和钛酸酯系偶联剂处理无机基质（填料）的反应机理

烷系偶联剂时，偶联剂相互发生缩合反应，而钛酸酯系则不产生缩合反应。

然而不是对所有的填料采用偶联剂处理都是有效的，填料种类不同，效果上也有差别，有些甚至毫无效果。按作用效果分类见表 5-3。效果最好的是硅石、玻璃、铝粉之类表面带有大量羟基的填料，依此类推，毫无效果的是表面不带羟基的碳酸钙、石墨、硼等。

表 5-3　偶联剂对不同填料的处理效果

效　果	填　料
效果优良	硅石、玻璃、铝
效果尚可	消石、黏土、氢氧化铝
效果稍微	石棉、氧化钛、氧化锌
无效果	碳酸钙、石墨、硼

大量研究结果表明，对填料表面处理时，所采用的有效偶联剂应不仅仅只是具有一端能以化学键（或同时有配位键、氢键）与填料表面结合，另一端可溶解扩散于界面区域的树脂中，在其中与其大分子链发生纠缠或形成 IPN 等化学键，而且偶联剂本身应含有长的柔软键段，以便形成柔性的有利于应力松弛的界面层，以提高吸收和分散冲击能量，使材料具有良好的抗冲击强度和韧性。填料改性固化物若处于潮湿环境下，偶联剂处理的效果显得更为突出。

图 5-5 是以玻璃布做填料的环氧/DDM 固化物的弯曲强度与煮沸时间的关系。很明显，用偶联剂处理与否，固化物的性能在煮沸前（干燥状态）差别不大，但煮沸时偶联剂处理的效果便显示出来。可以这样解释，无偶联剂处理时，环氧树脂与填料（玻璃丝布）是以氢键结合起来的，而用偶联剂处理后，这种结合状态就变成以醚键为中介的共价键合，当水分浸入粘接界面，由于较强的共价键代替了易使粘接力下降的氢键，耐煮沸性便大为改

善。此外，经过偶联剂处理的填料对于提高填料对树脂的浸润性也是有利的。但是在提高浸润性的同时，还应使界面区域偶联后余留的极性基团尽可能少，以使固化物的界面抗湿性得以进一步提高。因此，钛酸酯类偶联剂比硅烷类偶联剂可使填料与树脂组成的固化物具有更好的抗湿性能。

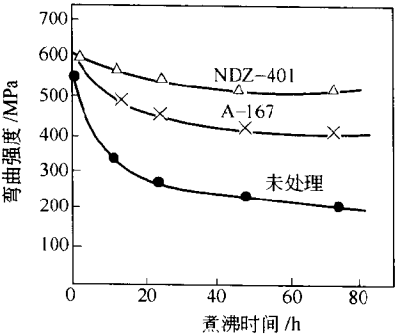


图 5-5　偶联剂处理玻璃布做填料的环氧/DDM 固化物的耐煮性能

用偶联剂处理填料的方法有：①对填料直接处理；②把偶联剂溶于丙酮或乙醇的溶剂中，然后处理填料；③把偶联剂加到环氧/填料混合物中。

近年来国外在偶联剂处理方面又有了很大进展，为满足制品某一特殊要求先后发明了有机铁和有机铝偶联剂，此外在复合偶联剂方面也进行了许多有益的探讨。

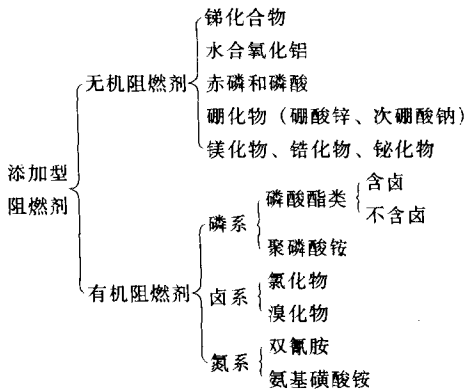
5.6　阻　燃　剂

除了在主链上含有卤族元素、磷系元素、硼系元素的环氧树脂之外，大部分环氧树脂均是由 H、C、O 组成的，因此都具有不同温度的可燃性。这些环氧树脂燃烧时不仅着火，而且有可能还散出烟尘和毒气。衡量环氧树脂固化物是否易燃的一项重要指标是氧指数（OI）。它是评价环氧树脂及其他聚合物相对燃烧性的一种表示方法。氧指数在 21 以下的属于易燃材料，在 22 以上称为难燃材料。环氧树脂的氧指数约为 20 左右，属于易燃材料。

阻燃剂按照类别分为反应型阻燃剂和添加型阻燃剂。反应型阻燃剂一般指环氧树脂或固化剂主链结构中自身就具有阻燃元素

或官能团的，比如溴化环氧树脂、双氰胺类固化剂等（这些前面有关章节已作了讨论），这里仅对添加型阻燃剂进行主要讨论。

按化学成分添加型阻燃剂分为两大类，即无机阻燃剂和有机阻燃剂：



为了达到优良的阻燃效果往往是多种阻燃剂互相配合使用，以期达到协同阻燃效应。

5.6.1 无机阻燃剂

由于无机阻燃剂具有热稳定性好、不析出、不挥发、无毒和不产生腐蚀性气体等特点以及价格低廉、安全性较高，因此近年来国内外发展很快。在美国无机阻燃剂消费量占总消费量的54%以上，日本占64%。

表5-4列出一些无机阻燃剂的主要品种。目前国内外广泛被

表 5-4 无机阻燃剂主要品种

元素名称	主要化合物	元素名称	主要化合物
磷(P)	赤磷	锆(Zr)	氧化锆、氢氧化锆
锡(Sn)	氧化锡、氢氧化锡	铝(Al)	氢氧化铝、碱式碳酸铝钠
锑(Sb)	三氧化二锑	镁(Mg)	氢氧化镁
钼(Mo)	氧化钼、钼酸铵	钙(Ca)	铝酸钙
硼(B)	硼酸锌、偏硼酸钡、氧化硼		

采用的有赤磷、氢氧化铝、三氧化二锑、硼化物和镁化物等。无机阻燃剂的缺点是：大量添加会使材料加工性和物理性能下降。因此使用时必须注意控制加入量。

（1）氢氧化铝　是无机阻燃剂的代表品种。它不仅可以阻燃，而且可以降低发烟量、价格低廉、原料易得，因此受到世界各国普遍重视。美国和日本每年氢氧化铝的消费量占整个无机阻燃剂的80%，主要用于环氧树脂、不饱和聚酯树脂、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯等。

（2）三氧化二锑　其本身不能作为阻燃剂，但当它与含卤阻燃剂并用时，就会产生很大的阻燃协同效应，从而大大减少含卤阻燃剂用量。它是一种有效的助阻燃剂。

（3）硼系阻燃剂　硼酸锌（$ZnO \cdot B_2O_3 \cdot 2H_2O$）是一种无毒、无味、无臭的白色粉末，ZnO 含量为 37%～40%，B_2O_3 含量 45%～49%，H_2O 含量≤1%，粒度（320 目筛余物≤1%）。

（4）磷系阻燃剂　赤磷是一种用途很广的新型阻燃剂。它与白磷不同，在空气中相当稳定。赤磷是由白磷在 400℃下经加热数小时后制得的，通常为无定形态。赤磷可用作环氧树脂等许多树脂的阻燃剂。由于赤磷添加量少，溶解性差和熔点高（>500℃），因此用赤磷阻燃聚合物，比用其他阻燃剂阻燃有更好的物理性能。

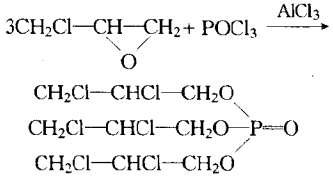
赤磷和环氧树脂直接混炼时发热有危险性，若要达到 UL-94V_0 级必须加入量大，这样不仅成本提高，而且体系黏度增大，有沉淀，呈红色，难以自由着色。而先将赤磷和钛酸酯偶联剂水溶液进行球磨，再和环氧树脂、水合氧化铝一起混炼，体系黏度降低，赤磷无沉淀现象。

赤磷阻燃原理为：它在高温下先变成磷酸，进而变成偏磷酸、多聚磷酸。而磷酸是强有力脱水剂，它能使聚合物脱水变成焦炭，从而隔离了氧气与聚合物接触，起到阻燃作用。

5.6.2 有机阻燃剂

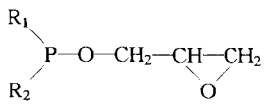
(1) 有机磷系阻燃剂

① 三 (2,3-二氯丙基) 磷酸酯　是一种浅黄色黏稠液体，相对密度 (25℃) 1.5129，闪点 51.7℃，折射率 (n_D^{25}) 1.5019，皂化值为 790.6，可溶于氯代溶剂，具有中等毒性，本阻燃剂不易挥发和水解，对紫外光稳定性良好。它是由环氧氯丙烷和三氯氧磷在二氯乙烷溶剂中，在 85～88℃ 温度和无水三氯化铝催化下制得的。



国外主要商品牌号有美国斯托福公司 Fyrol FR-2，Celanese 公司的 Celluflex FR-2，日本大八化学公司的 CRP 和日本油脂公司的二ッサンフンフラム3PC。

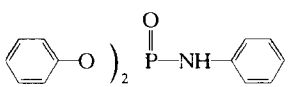
② 氯烷基磷酸缩水甘油酯



式中　R_1 为—O—$CH_2C(CH_2Cl)_3$—O—$CH(CH_2Cl)_2$；R_2 为—O—$CH_2C(CH_2Cl)_3$

因含有缩水甘油基能和环氧树脂一起和固化剂反应，故是一种结构型阻燃剂。

③ 氨基磷酸酯



该化合物中含有苯氨基，故能作为环氧树脂固化剂使用。

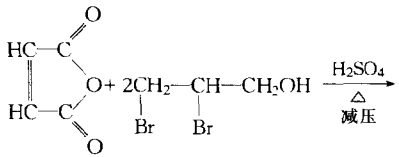
氨基磷酸酯自熄性环氧树脂配方 (质量份)

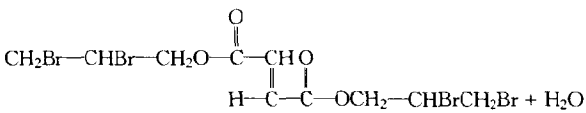
E-44 环氧树脂	100	#593 固化剂	15
氨基磷酸酯	50		

室温下固化3天后，试样在本生灯上作水平燃烧试验，离开火焰12s内自熄。

（2）有机卤化物阻燃剂

① 双（2,3-二溴丙基）反丁烯二酸酯（FR-2） 本品是一种白色粉末状的反应型阻燃剂，溴含量62%以上，热分解温度为220℃，熔点63～68℃。它是由过量二溴丙醇和顺丁烯二酸酐在硫酸催化下进行减压酯化制得的。其工艺路线是：





主要用作ABS、AS树脂反应型阻燃剂，另外可作为聚丙烯、聚苯乙烯、环氧树脂和不饱和聚酯树脂等的添加型阻燃剂。

FR-2阻燃剂应用于丙烯酸环氧酯类乙烯树脂中，有良好的阻燃效果。配方如下：

原料名称	质量份	原料名称	质量份
丙烯酸环氧酯	40	环烷酸钴液	2
苯乙烯	10	FR-2	20
氢氧化铝	30	过氧化环己酮液	4

上述混合物浇铸成试条，室温下固化24h，再在60℃下固化4h。试样经水平燃烧法试验，在本生灯火源撤离后2s内熄灭。

② 四溴苯二甲酸酐 该化合物为白色粉末，含溴量68.9%，熔点279～280℃，不溶于水和脂肪族碳水化合物溶剂，可溶于硝基苯、甲基甲酰胺，微溶于丙酮、二甲苯和氯代溶剂。

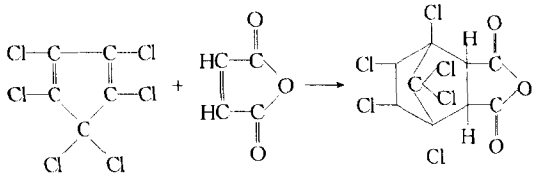
制备有两种方法。一种是将苯二甲酸酐溶于含20%～65%

SO_3的发烟硫酸中。以少量碘和铁粉为催化剂，把它加热到75℃，然后慢慢加入溴，加完溴后，将温度升至200℃，保温17h。在此温度下通入氯气，这时即有四溴苯酐析出。过滤后先用浓硫酸洗涤，再用稀硫酸和水洗涤，经干燥后即得成品。

国外商品牌号有日本日宝化学公司的FR-TB和美国Michigan公司的Firemaster BHT4。

③ 氯桥酸酐　是一种白色结晶固体，熔点为240～241℃，含氯量57.4%，可溶于苯、己烷、丙酮和四氯化碳。

氯桥酸酐是由1mol六氯环戊二烯和1.1mol的顺丁烯二酸酐在138～145℃温度下，经过7～8h反应后制得的。将产品用热水和稀醋酸进行结晶后，即得到一种白色结晶状的氯桥酸酐（又称氯茵酸酐）。



氯桥酸酐是一种反应型阻燃剂，主要用于不饱和聚酯和聚氨酯树脂，另外也作环氧树脂固化剂。商品名称有美国Hoocker公司的HET Acid。

四溴苯二甲酸酐阻燃剂应用于回扫描变压器浇铸料中，配方（质量份）及性能如下。

配方：E-44环氧树脂100；四溴苯二甲酸酐70；赤磷钛酸酯复合料12；水合氧化铝100；三氧化二锑15；2-乙基-4-甲基咪唑0.5。

上述组分在80℃相互混合后浇铸在模具中，经120℃/2h+160℃/6h固化，试样经测定。

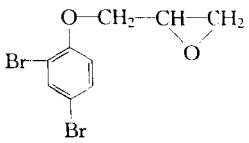
性能：热变形温度120℃，弯曲强度145MPa。

阻燃性试验［炽热棒法（GB 2407—80）］：燃烧时间3s；燃

烧距离 1mm；介电常数（25℃）35，介质损失角正切（25℃）0.8%，（100℃）0.65%。

④ 二溴苯基缩水甘油醚及二溴甲苯基缩水甘油醚

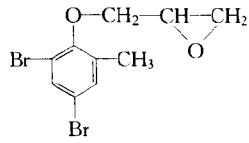
二溴苯基缩水甘油醚



透明淡黄色液体

环氧当量	320～350
溴含量	49%～51%
黏度	0.10～0.15Pa·s

二溴甲苯基缩水甘油醚



环氧当量	345～370
溴含量	47%～49%
黏度	≤0.3Pa·s

它们都是含溴带有活性环氧基的低黏度液体，加入到环氧树脂中既能起到活性稀释剂的作用又能起到阻燃作用。

二溴苯基缩水甘油醚和三氧化二锑一起使用可以获得阻燃协同效果，以下两组分可以供配制阻燃涂料和浇铸料参考。

配方 1	质量份	配方 1	质量份
E-51 环氧树脂	100	#593 固化剂	27
二溴苯基缩水甘油醚	30	固化条件：	
三氧化二锑	15	80℃/2h 或 65℃/3h 或室温 48h	

配方 2	质量份	配方 2	质量份
E-42 环氧树脂	100	三氧化二锑	15
二溴苯基缩水甘油醚	30	DMP-20	1～3
甲基四氢邻苯二甲酸酐	85	固化条件：	
硅微粉	180	80℃/1h＋100℃/2h＋130℃/5h	

二溴苯基缩水甘油醚阻燃效果见表 5-5。

二溴甲苯缩水甘油醚应用于预浸渍玻璃布配方：

E-51 环氧树脂	520g	线型酚醛树脂	20g
四溴双酚 A 型环氧树脂	280g	二溴甲苯缩水甘油醚	60g
双酚 A	120g		

表 5-5 二溴苯基缩水甘油醚阻燃效果

树脂组成		100% E-51 环氧树脂	80% E-51 环氧树脂 20%二溴苯基缩水甘油醚	70%E-51 环氧树脂 30%二溴苯基缩水甘油醚
Sb_2O_3 用量/%		15	15	15
固化剂		二乙烯三胺	二乙烯三胺	二乙烯三胺
自熄时间/s	第一次点火	完全燃烧	<2	即熄
	第二次点火	完全燃烧	<2	即熄
余烬/s			2	0
熔滴状况		滴下	无滴下	无滴下

把上述物料搅拌混合 30min，然后加入 40g 粒径为 15μm 的双氰胺粉末，5g 三（3-氯苯基)-1,1-二甲基脲，用三辊机混炼后，即制成清漆，浸渍玻璃布后在 140℃下加热 8min，就制成预浸胶布。数层胶布经 180℃热压 30min 所制成的层压板阻燃性能达到 UL-94V_0 级。

（3）有机磷阻燃剂

① 有机磷阻燃剂（DMMP） QN-6 阻燃剂（DMMP)。DMMP 产品的理化性质及技术指标见表 5-6，表 5-7。

表 5-6 DMMP 产品理化性质

黏度(25℃)/10^{-3}Pa·s	折射率(25℃)	沸点/℃	闪点(开口杯)/℃	分解温度/℃	凝固点/℃	蒸气压(30℃)/Pa	溶解性
1.75	1.411	180	≥90	≥180	<－50	133.32	与水及有机溶剂混溶

表 5-7 DMMP 产品技术指标

外观	酸值/mgKOH·g^{-1}	水含量(质量分数)/%	相对密度(25℃)	磷含量(理论值)/%
无色或淡黄色透明液体	≤1.0	≤0.05	1.160±0.005	25

本阻燃剂遇到火焰时，磷化物分解生成磷酸→偏磷酸→聚偏磷酸。在分解过程中产生磷酸层，形成不挥发性保护层覆盖于燃烧面，隔绝了氧气的供给，促使燃烧停止。又因聚偏磷酸能促进高聚物燃烧分解炭化，生成大量水分，从而阻止了燃烧。总之，磷化合物以阻火效果为主，对燃烧固相非常有效。磷化物热分解生成五氧化二磷，没有毒气产生，这是本阻燃剂的一大优点。

DMMP 和低分子环氧树脂（如 E-51 环氧树脂、E-44 环氧树脂）有一定的溶解性，为了使 DMMP 添加量达 7%以上，在环氧树脂组分中添加活性稀释剂是必要的。它的优点是可以制成透明的阻燃材料。

DMMP 与含卤阻燃剂一起使用，由于协同效应可达到更高的阻燃水平。

② 三（2,3-二氯丙基）磷酸酯（TCPP）

分子式 $C_9H_{15}O_4Cl_6P$

结构式 $O{=}P\left[{-}OCH_2{-}\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2Cl\right]_3$

③ 三（2,3-二溴丙基）磷酸酯（TBrPP）

分子式 $C_9H_{15}O_4Br_6P$

结构式 $O{=}P\left[{-}O{-}CH_2{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_2Br\right)_3$

TCPP、TBrPP 两种阻燃剂的物理性质见表 5-8。

表 5-8 两种磷酸酯型阻燃剂的物理性质

名 称	外 观	沸点/℃	相对密度（20℃）	折射率（25℃）	含磷或含卤量/%	毒 性
TCPP	浅黄色黏稠液体	>200/0.5kPa	1.513	1.5019	P=7.2 Cl=49.5	大白鼠经口 LD_{50} 为 2830mg/kg
TBrPP	浅黄色黏稠液体	110~130/0.13kPa	2.255	1.5730	P=4.45 Br=68.9	大白鼠经口 LD_{50} 为 10200mg/kg

5.7 脱 模 剂

脱模剂是为了减少或防止两种材料表面黏着的固体或液体薄膜，它是塑料成型加工中不可少的材料。在环氧树脂的浇铸、模压、层压加工中更为重要，因为环氧树脂对多种金属非金属材料有很强的粘接性，特别是反应注射成型（RIM）时会产生两种摩擦力，一种是环氧树脂分子之间的内摩擦力；另一种是环氧树脂及填料与加工模具表面的外摩擦力。这些都使制品表面粗糙，缺少光泽；严重的会形成制品表面皱纹和模具粘连。因此必须在模具表面形成一层光滑、致密的薄膜将环氧制品和模具隔离开来。

5.7.1 脱模剂的分类

对于脱模剂的要求主要有：有一定的热稳定性、不腐蚀模具、具有化学惰性、不与环氧树脂中的组分反应、不残留分解物、不影响制品色泽和后加工性（如上漆、打印等）、清洗性好（易洗去附着制品上的脱模剂）、易成型、脱模性优良、不污染环境。

（1）按用途分类　可分为内脱模剂和外脱模剂。外脱模剂直接涂覆于模具上；内脱模剂加入到环氧组分中，一方面起到内润滑作用减少流体阻力，另一方面加工时内脱模剂溢出到制品表面起到脱模作用。

（2）按状态分类　有液体和固体。其中以液体为主，半固态以蜡状物为主。

（3）按使用寿命分类　有一次性、半永久性、永久性三类。由于现代工业，要求高效率生产，且产品设计更新周期加快，因此，内脱模剂和半永久性脱模剂得到普遍的重视，发展也较快。永久性脱模主要是用硅橡胶、有机氟塑料直接制成模具，成本高，较少使用。

(4) 按化学结构分类

- 有机硅系列
 - 溶液型（硅油、硅橡胶溶液、雾化硅油）
 - 乳液型（硅乳化剂）
 - 膏型（硅酯）
 - 硫化型［RTV（室温硫化型）、LTV（低温硫化型）、HTV（高温硫化型）］
- 有机氟系列
 - 溶液型
 - 乳液型
 - 粉末型
- 蜡系列
 - 凡士林
 - 动物油脂
 - 植物油脂
- 内脱模及辅助脱模剂
 - 硬脂酸金属盐
 - 二硫化钼
 - 脂蜡

PET 薄膜　聚酯薄膜作脱模剂常用于层压制品中。

5.7.2 脱模机理

脱模剂效果的好坏和各种因素有关，例如制品的外形特征、模具的光洁度、环氧树脂的固化程度。但就脱模本身效果而言，自身的表面张力是关键，表面张力过大容易污染模具，脱模效果差，表 5-9 列出几种材料的表面张力。

表 5-9　几种材料的表面张力

物质名称	测定温度/℃	表面张力/$\times10^{-5}$N	沸　点/℃	物质名称	测定温度/℃	表面张力/$\times10^{-5}$N	沸　点/℃
水	25	71.96	100	石油醚	54	30.6	30～90
戊醇	20	35.3	138	二甲基硅油	25	20～21	152～250
乙醇	0	24.3	78.3	聚四氟乙烯	20	18.5	
苯	20	28.2	80.1	聚乙烯	20	31	
乙二醇	20	47.7	197				

从表 5-9 来看，这几种材料中只有二甲基硅油和聚四氟乙烯适宜于作为环氧树脂的脱模剂，聚乙烯虽然和环氧树脂不能粘接，

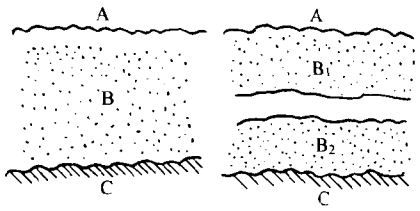


图 5-6　脱模剂作用机理

但表面张力明显高于前二者，脱模效果差。

脱模剂的作用机理如图 5-6 所示。

图 5-6 所示，可作脱模剂者还须由 B 能容易地分离成 B_1、B_2。而分离的难易由分子间力的大小所决定，通过脱模剂的沸点、黏度、蒸发热等来判断。有机硅的这些数值都较相同分子量的烃类小，所以有机硅的分子间力比较小，适合用作脱模剂。其次是希望 B 在分离成 B_1 和 B_2 时的分离比 B_1/B_2 要小，为能有较多的脱模剂黏附在模具上而不是制品上，故 B_1/B_2 是决定脱模剂耐久性的因素。B_1/B_2 比值的大小一般受黏度影响，脱模剂黏度越高，B_1/B_2 比值就越小，脱模剂的脱模效果也越好，涂一次脱模剂可以脱模次数越多。

若把制品 A 放大，可看出其表面也有无数细孔，脱模剂在它表面也会发生渗透现象。渗透越深脱模剂往制品上的迁移率越高，即 B_1/B_2 值越大。然而脱模剂的黏度大，流布到制品表面孔隙的阻力变大，则就越不易浸透，所以 B_1/B_2 比值就越小。高黏度硅油既有良好的涂布性，黏度随温度变化又小，因此是优良的脱模剂。

5.7.3　有机硅系脱模剂

(1) 硅油　最有代表性的是聚二甲基硅氧烷，也就是二甲基硅油。常用的黏度范围是 0.100～1Pa·s。

黏度较高的硅油可以溶在有机溶剂中使用，也可以用乳化剂把它分散在水中制成乳化液使用。但在模温较低时不宜使用乳化液，因水分不易蒸发，会影响使用效果。

把硅油和填料掺和一起做成膏状物，可以在垂直面上涂布。

这种方法适用于模具不太复杂的压力铸造。

把黏度大于 3Pa·s 的高黏度硅油和 F113 或石油醚混合装罐制成喷雾脱模剂，不仅使用方便而且脱模效果好。

(2) 硅橡胶　它有两种用法。一种用法是把硅橡胶溶于有机溶剂，然后涂在模上，溶剂挥发后即形成一层硅橡胶薄膜，这层膜可以硫化，也可不硫化，不硫化的膜实际上是一层黏度极高的硅油膜，这种膜的脱模效果很好，还可以重复涂布。另一种用室温硫化硅橡胶经硫化后可以制成模具，浇铸环氧树脂具有永久性脱模效果，而且有极强的仿真型。

(3) 硅脂　它是由硅油和气相二氧化硅经混炼加工而成的膏状物质，有很大的触变性，可以直接在模具上揩涂，达到脱模的效果。

(4) 硅乳化剂　#284 等硅乳化剂是水包油型乳剂，中等黏度，有机硅油含量约 40%，还含有聚乙烯醇，使用前加入 40℃以下的水稀释。模具预热到 60～80℃，然后把稀释后的硅乳化剂用喷涂方法喷到模具上，再在 140℃烘烤 2h。

5.7.4　有机氟系脱模剂

氟塑料具有优异的耐高、低温性能，大多数品级连续使用温度在 150℃以上，有些品种可达 260℃，耐化学腐蚀性好。由于表面临界张力小，润滑性好，表面有不易黏附的特性，因此是制成脱模剂的理想材料。直接使用浓缩分散液制成的涂料作为脱模剂虽然效果很好，有长期的使用寿命，但是处理手续较复杂。需喷涂在金属模具表面先于 90℃左右烘干约 15min，再在 380℃烧结 15～30min 后取出急冷淬火。或将 PTFE 粉末通入等离子焰流中，在高温作用下，迅速塑化而成致密涂层。

商品名为 Mold WIZ 的脱模剂是以有机酸酯衍生物和氟碳烃化合物为主要成分，它分成涂在模具的外脱模剂和可掺混于树脂中的内脱模剂两大类。

外用脱模剂能在模具表面形成附着力很强的薄膜，此膜难以向成型制品迁移，因此可以多次脱模，模具不易沾污清理次数少，对制品二次加工无影响，与硅油、脂蜡类脱模剂相比，成型制品表面状况更好。

使用于环氧树脂制品脱模的品种是溶液型的，有 AZNF-57、IMRI-25、LMP-320 等。

为了充分发挥 Mold WIZ 的脱模效果，应注意下列几项操作。

① 预先用溶剂仔细洗净模具表面的油脂及以前所用的脱模剂。

② 如果模具有不光洁之处，用补平剂 Melax 添加 20% 的 Mold WIZ 将其仔细修平，在充分干燥后再涂覆 Mold WIZ 的薄层多次为好，充分干燥后再使用。

5.7.5 内脱模剂

环氧树脂的内脱模剂都是以辅助脱模为主，一方面提高脱模效果；另一方面是作为内部润滑剂减少流体的阻力，提高注射或模压料在模腔中的充实程度，从而提高制品的内在和外观质量。

作为环氧树脂的内脱模剂有两大类：一类是硬脂酸金属盐类；一类是脂蜡类。它们在室温下和环氧树脂相容性不大，而在高温下相容性增大，掺入到树脂中，待加工完成后大部分溢出在制品的表面，提高了脱模性及制品表面的光洁度。几种硬脂酸盐类的润滑性见表 5-10。

脂蜡是含有 C_{24}以上的高级脂肪酸和含有 $C_{26}\sim C_{32}$高级脂肪醇的酯类。主要成分为褐煤蜡、巴西蜡、棕榈蜡和石蜡等，在这类蜡中含有 1～2 个极性基，又含有两个非极性的长链烷基，所以具有内部润滑和外部润滑双重作用。几种脂蜡的技术指标见表 5-11。

表 5-10 几种硬脂酸盐类的润滑性（挤出塑性形变法）

名 称	金属含量/%	脂肪酸根/%	熔点/℃	润滑性值①
—	0	—	—	26.0
硬脂酸钡	19.5	80.5	220 以上	27.4
硬脂酸钙	6.6	93.4	145～155	35.7
硬脂酸镁	4.1	95.3	117～125	39.3
硬脂酸镉	16.5	83.5	104～110	54.7
硬脂酸锌	10.3	89.7	120	59.2
硬脂酸铅	26.8	73.2	105	59.3

① 润滑性值单位为 g/(kg·m·min)，即单位时间内每单位力矩的挤出量。以 PVC 加工测定配方 PVC100 质量份，Cd-Ba 皂 3 质量份，硬脂肪酸盐类 0.5 质量份，其润滑性值为 100。

表 5-11 几种脂蜡的技术指标

名 称	技 术 指 标
褐煤蜡	软化点 80～82℃，黏度(100℃)5～35Pa·s
部分皂化褐煤酸酯	软化点≤100℃，黏度(100℃)≤300Pa·s

硬脂酸盐类或脂蜡加入到环氧树脂中的数量一般控制在 0.5%～1.5%，过多的加入会影响环氧树脂制品的耐热性和固化反应。

5.8 合金改性

对环氧树脂进行改性的目的如下。

① 改进冲击强度，增加材料的断裂伸长率，以及提高其他力学性能。

② 改进耐热冲击性：热胀系数不同的物质连接时，温度急剧变化会产生变形，往往造成应力开裂，材料带有柔性便能改进形变的吸收性。

③ 改进粘接性：柔软性可以缓解材料固化收缩引起的内应力，因而提高对基材的黏着力。

通过环氧树脂或固化剂的选择可以在某种程度上使材料柔性

得到改善。如前所述，DGEBA 树脂是一类分子量不同的系列产品，它们由于齐聚物分子量的不同，固化产物之间的柔性差别很大。就固化剂来讲，有使 DGEBA 树脂呈刚性的 DETA、DDM 之类的固化剂，也有柔性固化的聚酰胺、长链亚烷基二胺之类的固化剂。但是，对于某些柔性要求高的情况，只靠选择环氧树脂和固化剂还不能完全满足要求，此时，有必要加入增塑剂或液态橡胶进行改性。增塑剂改性是均一进行的，通常称为合金（alloy）改性；液态橡胶等改性呈现非均一性，因此称为增韧改性。

5.8.1 增塑剂的种类

用于合金改性的增塑剂如图 5-7 所示，可分为反应型和非反应型。反应型增塑剂可以与环氧树脂共聚，键合到固化结构中，细分为环氧类和非环氧类。非反应型增塑剂不参与固化反应，只不过是溶解于环氧树脂中，赋予其可塑性，时间一长，非反应型增塑剂就会慢慢挥发掉。此外，非反应型增塑剂还容易引起材料起雾（bollming），对一般用途缺乏实用性。

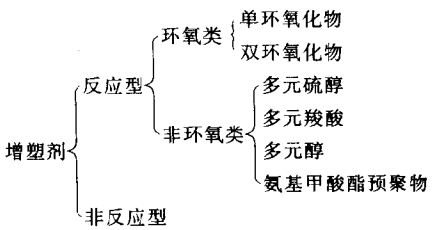
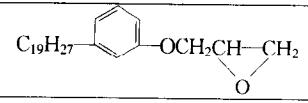
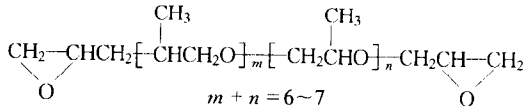
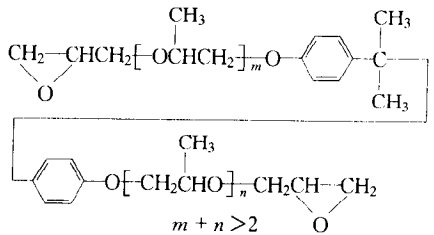
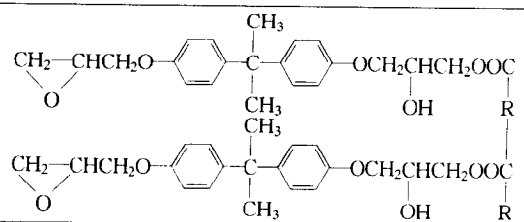


图 5-7 用于环氧树脂的增塑剂

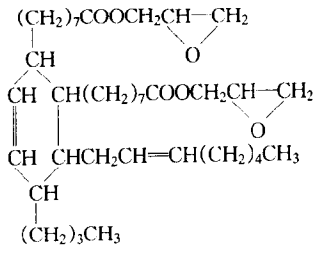
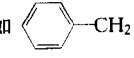
典型的反应型增塑剂见表 5-12。其中环氧类增塑剂不受固化剂种类的限制，而非环氧类增塑剂受固化剂种类的限制，因此表 5-12 中注明了其适用范围。

反应型增塑剂与活性稀释剂属于同一个范畴，反应型增塑剂或多或少地显示稀释的效果，而活性稀释剂或多或少地也显示增塑的效果。具体定义，可以这么说，增塑作用大而稀释效果小是

表 5-12　典型的反应型增塑剂及其适用范围

柔软剂	代　表　例	化　学　结　构	适合的固化剂
单环氧化物	环氧化腰果酚		
双环氧化物	聚丙二醇二缩水甘油醚		适合于所有固化剂
	双酚 A-亚烷基环氧化物的加成物二缩水甘油醚(侧链型环氧)		
	双酚 A 二缩水甘油醚的聚合脂肪酸加成物		

续表

柔软剂	代表例	化学结构	适合的固化剂
双环氧化物	聚合脂肪酸多缩水甘油酯		适合于所有固化剂
多元醇	聚丙二醇聚四氢呋喃端羟基聚酯	—	羧酸酐路易斯酸碱
聚硫	聚硫醇化物	$HS(CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2SS)CH_2CH_2OCH_2OCH_2CH_2SH$	多元胺聚酰胺叔胺
多元羧酸	聚合脂肪酸	—	酸酐叔胺
氨基甲酸酯	氨基甲酸酯预聚物	$OCN—Ar—NHCOOROOCNH—Ar—NCO$ Ar：苯或苯的衍生物，如  等 R：亚烷基，如$(CH_2)_4$	多元胺聚酰胺

反应型增塑剂，反应亦然。

5.8.2 增塑效果

反应型增塑剂大都具有明显的增塑作用，然而几乎都以HDT和拉伸强度的急剧下降来换取伸长率的提高。

5.9 环氧树脂的韧性改进途径及其增韧机理

5.9.1 环氧树脂的增韧途径

目前增韧环氧树脂的途径大致有以下几种。

(1) 用刚性无机填料、橡胶弹性体、热塑性塑料和热致性液晶（TLCP）聚合物等第二相来增韧改性。

(2) 用热塑性塑料连续贯穿于环氧树脂网络中形成半互穿网络型聚合物（Semi-IPN）来增韧改性的。其方法有：分步法(SIPN)，同步法（SIN）等。这种方法主要是通过环氧树脂固化时，形成互穿网络聚合物的，其性能比单独的环氧树脂要好得多（当然要控制固化条件，相畴尺寸等)。

(3) 通过改变交联网络的化学结构组成（如在交联网络中引入“柔性段”）以提高交联网链的活动能力来增韧。

(4) 由控制分子交联状态的不均匀性来形成有利于塑性变形的非均匀结构来实现增韧。

5.9.2 增韧机理

(1) 刚性无机填料（颗粒）的增韧机理　任何物质要想起到增韧的作用，这种物质在基体树脂中一方面要诱发银纹，同时在银纹产生时要有能力阻止银纹的扩展。对未改性的环氧树脂基体，在脆性树脂相进行的尖锐裂纹端应力集中，故破坏进行迅速。如图5-8（a）所示。在刚性粒子与树脂粘接良好的情况下(如果刚性粒子与基体间粘接不强时，裂纹所穿过的颗粒与裂纹临近的颗粒会发生粒子与基体的界面剥离，如图5-8（b）所示，这一过程耗能很少，一般可忽略不计）由于刚性粒子塑性变形

时，拉伸应力能有效地抑制裂纹的扩展，与此同时吸收了部分能量，如图 5-8（c）所示，从而起到增韧作用，这一过程称为裂纹钉锚机制。

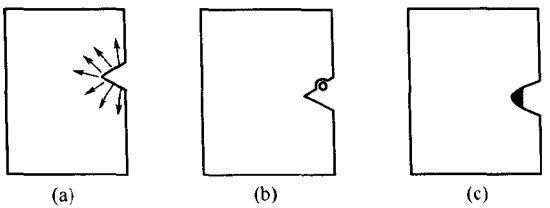


图 5-8　环氧树脂固化物缺口应力图

采用无机刚性填料改性，要获得良好增韧效果的条件可归纳为以下几点。

① 刚性粒子的尺寸（粒度）要适当。否则，粒子的尺寸如果太小，相当于一个尖端，易形成应力集中，不利于韧性提高；反之，粒子的尺寸如果太大，那么相当于两相结构，也不利于韧性的改进。

② 刚性粒子应具备适合的弹性模量（使之能产生“冷拉”的塑性形变）。

③ 刚性粒子与基体树脂在界面上要有良好的粘接性能。因此对无机填料进行表面处理，使之通过偶联剂来使“粒子-偶联剂-基体树脂”具有良好的界面粘接性能是至关重要的。并且根据性能使用要求，还可以通过分子设计合成具有指定界面性能的偶联剂。

（2）橡胶类热塑性弹性体的增韧机理　这一类中最常用的是液体橡胶增韧环氧树脂体系。橡胶（热塑性弹性体）通过其活性端基（如羧基、羟基、氨基等）与环氧树脂中活性基团（如环氧基、羟基等）反应形成嵌段。在树脂固化过程中，这些橡胶段一般从基体中析出来，在物理上形成两相结构。这种橡胶增韧的环

氧树脂的断裂韧性 G_{IC}比起未增韧的树脂有大幅度的提高。在这种橡胶类增韧的环氧树脂中，橡胶相的主要作用在于诱发基体的耗能过程，而其本身在断裂过程中被拉伸撕裂所耗能一般占次要地位。材料的断裂（或破坏）过程发生在基体树脂中，因此增韧最根本的潜力在于提高基体的屈服变形能力。

Rowe 和 Nichols 等认为，要想使橡胶起到增韧环氧树脂的作用，必须符合下列条件。

① 橡胶相能很好地溶解在未固化的树脂体系中，并能在树脂凝胶过程中析出第二相（即发生相分离），分散于基体树脂中。

② 橡胶的分子结构中必须含有能与树脂基体进行反应的活性基团。

由上面两个观点可见，正确控制反应性橡胶与环氧树脂体系中的相分离过程是增韧能否成功的关键。因此有必要讨论一下橡胶增韧环氧树脂体系中的相分离过程及其影响因素。

a. 影响相分离的热力学因素　对于聚合物共混体系（或嵌段共聚物），是形成混溶的均相，还是形成相分离的两相结构，取决于混合自由能 ΔG_m（$\Delta G_m>0$ 不相溶；$\Delta G_m\leqslant 0$ 混溶或部分混溶）。如果把环氧树脂固化体系和橡胶看成是 A 与 B 组成的共混体系，则 ΔG_m 值同样对其共混体系的相态起决定作用。$\Delta G_m=\Delta H_m-T\cdot\Delta S_m$，其中 ΔH_m 是混合自由焓，ΔS_m 是混合熵，由于 ΔS_m 是增加的，因此 ΔG_m 值主要取决于 ΔH_m。由于 $\Delta H_m=V(\delta_A-\delta_B)^2\Phi_A\cdot\Phi_B$，其中 V 是混合摩尔体积，Φ_A 和 Φ_B 分别为 A 与 B 组分的体积分数，δ_A 和 δ_B 分别是环氧树脂固化体系和橡胶相的溶度参数。所以，可以用两相发生相分离时的临界溶度参数之差与共混体系的混合溶度参数（$\Delta\delta_m$）来预测共混物的溶解性，其表达式为：

$$\Delta\delta_m=\left(\frac{PRT}{2}\right)^{1/2}\cdot\left(\frac{1}{M_A^{1/2}}+\frac{1}{M_B^{1/2}}\right)^2$$

式中，P 是共混体系的平均密度；R 是气体常数；T 是绝对温度；M_A 和 M_B 分别为 A 和 B 的分子量。这样，可以比较方便地来预测共混体系的混溶性，即当 $|\delta_A - \delta_B| \leqslant \Delta\delta_m$ 时，共混物是相溶的，$|\delta_A - \delta_B| > \Delta\delta_m$ 时，共混物是不溶的。

由 $\Delta\delta_m$ 表达式可见，$\Delta\delta_m$ 是随 M_A 和 M_B 的变化而变化的。在固化反应过程中，由于 M_A 逐渐增大，$\Delta\delta_m$ 值逐渐减小，这样在体系固化到某一时刻时，使 $|\delta_A - \delta_B|_{t=0} < \Delta\delta_{mt=0}$ 变成 $|\delta_A - \delta_B|_{t=t_1} > \Delta\delta_{mt=t_1}$，此时发生相分离。值得说明的是，$\delta_B$ 值不仅与其自身的分子量有关，而且与其橡胶类中诸如丁腈橡胶中丙烯腈的含量有关。有文献报道，δ_B 值随丁腈橡胶中丙烯腈含量的增加而增加。由此可见，控制橡胶类的分子量和丙烯腈的含量等，使 $|\delta_A - \delta_B|_{t=0} < \Delta\delta_{mt=0}$ 成立，在固化到某一时刻后，使 $|\delta_A - \delta_B|_{t=t_1} > \Delta\delta_{mt=t_1}$ 便发生相分离，从而得到理想的增韧效果。

b. 影响相分离的动力学因素　上面讨论了影响体系发生相分离的热力学方面的因素，它决定着在一定条件下体系发生相分离的可能性（必要条件），所以是十分重要的。但是，实际体系的相分离过程能否按照上述热力学规律顺利进行，动力学方面的因素也是重要的。特别是本文所讨论的体系，其相分离过程与固化反应同时进行，动力学因素就更加重要了，它是体系发生相分离过程的现实性（充分条件）。

众所周知，热固性树脂体系固化反应进行到一定程度就将发生凝胶化，它是体系由线性分子向交联网状结构（体型）的临界转变点，宏观上伴随着黏度的急剧增大。体系一旦发生凝胶化，大尺寸的分子运动将被冻结，整个体系的结构形态就被固定下来，所以，要求相分离必须在凝胶化以前完成。动力学因素直接影响相分离的现实性及效果，从而严重影响增韧的成功与效果。

橡胶粒子的形成和长大是分子扩散和聚集的过程，需要一定

的时间才能完成。从开始发生相分离到发生凝胶化这段时间是橡胶微区的形成和长大的最长时间，定义为 $t_p = t_{gel} - t_s$，其中 t_{gel} 是凝胶化时间，t_s 是发生相分离的时间。t_{gel} 长，有利于顺利地发生相分离和橡胶粒子粒径的长大；反之，t_{gel} 短，橡胶的粒子粒径小，数量也少，甚至不能发生相分离。但是并不是 t_{gel} 越长越好，因为橡胶粒子长得太大太坚硬，也不利于环氧树脂的增韧，所以，t_{gel} 有一个最佳的时间范围。与之相对应的就是有一个最佳的固化温度区间：$T_{so} < T_{gel} < T_{sg}$。其中 T_{so} 是两组分未发生反应时共混物的临界相溶温度；T_{sg} 是凝胶点的临界相溶温度。由于橡胶相从基体中迁移（或扩散）需要一定的时间 t_d，根据 Stokes-Einstein 关系式，得到 $t_d = 3\pi L^2 R_B \eta_A / KT$。所以，可以通过控制固化反应温度来合理地控制凝胶化时间，进而控制相分离的时间和橡胶相的粒径尺寸，从而获得良好的增韧效果。

陶德辉等人研究了用不同类型固化剂固化环氧树脂液体羧基丁腈橡胶（CTBN）体系的热-机械性能，如表 5-13 所示。

表 5-13　CTBN 增韧不同固化剂固化环氧树脂基体的热-机械性能

固化剂	配方		性能				
	E-51	CTBN	G_{IC} /(kJ/m²)	冲击韧性 /(kJ/m²)	拉伸强度 /MPa	断裂伸长率/%	HDT /℃
六氢吡啶	100	0	0.173	24.0	81.7	2.6	102
(5份)		10	1.023	25.0	73.6	7.4	90
三乙醇胺	100	0	0.195	23.0	82.4	4.7	72
(10份)		10	0.964	24.0	71.0	6.9	69
THPA 酸酐(75份)	100	0	0.120	7.0	64.0	2.1	132
BDMA(1份)		10	0.611	11.1	83.6	3.0	129
三氟化硼单乙胺	100	0	0.108	2.8	62.0	2.0	148
(3份)		10	0.119	9.5	65.8	2.2	84

注：1. 固化条件　六氢吡啶和三乙醇胺为 100℃/2h + 120℃/16h。

2. THPA 酸酐和三氟化硼单乙胺为 120℃/2h + 150℃/12h。

从表 5-13 的实验结果可见，用六氢吡啶和三乙醇胺做固化

剂时，CTBN 具有较好的增韧效果；用 THPA 酸酐做固化剂时增韧效果尚可；而用三氟化硼单乙胺做固化剂时，CTBN 基本上不具有增韧效果。他们认为这可能与三氟化硼单乙胺/环氧树脂待固化体系的溶度参数与 CTBN 相差较大有关。

由此可见，不同的固化剂种类对于 CTBN 增韧环氧树脂的效果是不一样的。

王习群认为 Rowe 和 Nichols 所提出的两个条件中的第二个条件——橡胶分子必须与环氧基体间有良好的键合值得进一步研究。他们通过采用不同种类的固化剂，不同用量的固化剂和外加双酚 A 等方法合成了网络结构和平均网链长度（$\overline{M}_c$）不同的环氧加成固化产物。在这些条件下比较了加入液体羧基丁腈橡胶（CTBN）和丁腈橡胶-26 以及不加橡胶类弹性体的情况下环氧树脂固化物的韧性差别，根据这些研究结果可以判断，橡胶与环氧树脂基体间是否存在化学键合，以及对橡胶增韧作用的影响。其实验结果见表 5-14 和表 5-15。

表 5-14　用三乙醇胺固化环氧树脂体系的性能

配方(质量比)				G_{IC} /(J/m^2)	$\overline{M}_c$
E-51	双酚 A	橡　胶	三乙醇胺		
100	0	0	10.0	178	546
100	0	CTBN 10	10.0	1082	546
100	0	丁腈橡胶-26 10	10.0	764	546
100	24	0	10.0	288	>1000
100	24	CTBN 10	10	7748	>1000
100	24	丁腈橡胶-26 10	10	4738	>1000

注：固化条件　100℃/2h+120℃/16h。

表 5-15　酸酐固化环氧树脂体系的性能

配方(质量比)				G_{IC} /(J/m²)	$\overline{M}_c$
E-51	THPA	BDMA	橡　胶		
100	78	1	0	112	380
100	78	1	CTBN 10	500	380
100	78	1	丁腈橡胶-26 10	160	380
100	39	1	0	160	610
100	39	1	CTBN 10	1438	610
100	39	1	丁腈橡胶-26 10	630	610

注：固化条件　120℃/2h + 150℃/12h。

从表 5-14 和表 5-15 可见，在所有试验条件下，丁腈橡胶-26 对环氧树脂均有增韧作用，但是其增韧效果与环氧树脂基体的网络结构和平均网链长度有很大关系。如果用 THPA 酸酐做固化剂时，就在环氧基体中引入了 THPA 的结构单元，使其网链刚性增大，此时当环氧平均网链长度（$\overline{M}_c$）较小时，丁腈橡胶-26 的增韧效果差。随着 M_c 的增大，其增韧效果显著增大。如果用三乙醇胺做固化剂时，由于 $\overline{M}_c$ 较大，丁腈橡胶-26 具有明显的增韧效果，特别对于加入 24 份的双酚 A 体系，由于环氧树脂分子量增大，这样 $\overline{M}_c$ 又明显增加。在这两种情况下，丁腈橡胶-26 对固化体系的增韧效果都十分显著。我们知道，丁腈橡胶-26 的价格约是 CTBN 的十分之一，所以在某些场合下使用是非常经济实用的。

橡胶类弹性体增韧的环氧树脂材料在加载的断裂过程中，基体的耗能过程有：基体的剪切屈服，橡胶与基体的界面形成孔洞和基体中形成裂纹带以及主干裂纹的脆性断裂等。诱发这些过程的局部应力场的幅值主要与环氧树脂基体和橡胶相的弹性模量有

关，但是也与两者的键合情况相关联。$\overline{M}_c$ 大的环氧树脂基体对纵向深处方向发展的分支裂纹和剪切带的扩展阻力要小得多，有利于形成较深的断裂过程区，因此这种情况下断裂过程中基体的耗能占总耗能的比重较大。对于 $\overline{M}_c$ 较小且网链的刚性较大的环氧树脂材料，发生这些过程的阻力要大得多，所以材料在加载破坏过程中基体的耗能占整个耗能中的比重较小。在橡胶颗粒相中的耗能过程主要有橡胶颗粒的弹性变形和橡胶颗粒被撕裂或橡胶颗粒与环氧树脂基体的界面间的剥离。当两相间存在牢固的键合时，则橡胶与环氧树脂基体间的剥离可能成为主要的耗能过程，这一耗能可能比前两者的过程低得多。对于 $\overline{M}_c$ 较小的环氧树脂材料，在断裂过程中，橡胶颗粒相的耗能占整个耗能的比例不可忽视，而两者在界面处有无化学键合，会明显地影响这部分的耗能大小，可能这就是在此情况下，丁腈橡胶-26 的增韧效果远低于 CTBN 的原因。对于 $\overline{M}_c$ 较大的材料，由于断裂过程中主要的耗能发生在基体树脂中，虽然它的大小与两相在界面处的化学键合有关，但是影响不大，所以此时丁腈橡胶-26 能够产生较好的增韧效果，但是仍然低于 CTBN。

余方照等人对不同分子量的端羧基聚醚增韧环氧树脂体系的力学性能进行了研究。结果表明：端羧基聚醚（CTPE，$\overline{M}_n$ = 700～1200）的相对分子质量对其相分离有明显影响，从而对体系的增韧效果也造成较大的影响。用此增韧剂有两个优点：①橡胶相的玻璃化转变温度低；②树脂体系的耐热性不因添加增韧剂而降低。

韩孝族等人对用端羟基丁腈橡胶（HTBN）增韧的酸酐固化环氧体系的增韧机理和性能影响也进行了研究，采用方法是将 HTBN 直接加入到酸酐固化环氧树脂中。这样一方面 HTBN 中的羟基可以和酸酐反应，产生羧基，羧基进一步与环氧基发生反应；另一方面酸酐也可以直接借助体系中的羟基与环氧基反应，

使环氧树脂固化。这样形成的热固性环氧树脂交联网络中含有丁腈橡胶的软段。

他们对 HTBN 增韧的环氧树脂的相态结构与其力学性能的关系也进行了深入研究，结果表明体系具有两相结构。在 HTBN 用量为 10%～30%时，随着 HTBN 用量的增加，分散的橡胶颗粒相直径也随之增加，但无论在哪种情况下，分散的橡胶相都是由大小不等的两种球形颗粒组成的，大的颗粒直径在 5～10μm，小的颗粒直径在 0.5～1.0μm。按 Riew 理论，小的颗粒主要对剪切变形起作用，大的颗粒能阻止裂纹的增长，当两种颗粒同时存在时，可以得到最佳的增韧效果。继续增加 HTBN 的用量，仍有橡胶相的球形颗粒存在，但是大的颗粒逐渐消失，当 HTBN 的用量在 60%以上时，形态结构便会发生相倒转，橡胶相由分散相转变成了连续相，此时只能起到增柔作用，为此，性能也随之急剧地下降。

李家德等人对用不同种类的酸酐固化剂对 CTBN/环氧树脂体系的改性增韧效果也进行了研究，结果见表 5-16。

表 5-16　不同液体酸酐对 CTBN/环氧树脂体系的性能影响

固化剂种类	CTBN 用量/份	G_{IC} /(J/m²)	拉伸强度 /MPa	冲击韧性 /(N·cm/cm²)	断裂伸长率/%	HDT /℃
HHPA	0	113	73.3	68.9	3.0	132
	10	714	82.8	93.9	4.5	126
THPA	0	110	64.0	63.7	1.34	131
	10	782	63.7	98.3	2.7	127
MNA	0	40.5	52.7	63.4	1.7	148
	10	120	42.8	104.9	2.6	139

注：1. 固化剂用量与环氧等当量比，BDMA 为 1 份。

2. 固化条件　120℃/2h + 150℃/10h。

研究结果表明，用 THPA 酸酐增韧的效果最好，六氢邻苯二甲酸酐次之，MNA 最差。他们认为这主要是因为这几种酸酐固化剂的溶度参数与环氧树脂不同而造成的。

日本胶黏剂研究所研究了一种将橡胶分散在环氧树脂中的新技术。这种新技术是把用马来酸酐改性的、氢化的苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物橡胶（SEBS）分散在环氧树脂中。这种改性树脂的抗撕裂、抗冲击强度是原环氧树脂的几倍，批量生产成本低，该研究所用这种树脂生产胶黏剂。该技术主要是采用了两种沸点不同的溶剂（四氢呋喃和甲苯）。

SEBS 和环氧树脂溶解在混合溶剂中，把产物中的四氢呋喃蒸发掉，橡胶组分固化，然后蒸发掉甲苯，苯乙烯和环氧树脂通过苯环和共同连接的橡胶组分的分子间力而结合，最终制得橡胶分散在树脂中的乳液。

虽然环氧树脂具有良好的绝缘性、耐水性、耐湿性和耐化学药品性，但它的抗撕裂和抗冲击性能较差，尽管通过树脂的端基羧化或把胺化了的丁腈橡胶加在环氧树脂中能克服这些缺点，然而这些改性方法在生产成本上或改性产品的加工上都有不足之处。

（3）与热塑性树脂形成半互穿网络型结构（Semi-IPN）的增韧机理　这种增韧体系中一般热塑性树脂的使用量比较大，热塑性树脂连续贯穿于热固性树脂网络中。由于热塑性树脂的存在，会使环氧树脂固化材料的韧性提高，同时还可以降低吸水性，而环氧树脂网络的存在，又可保持其耐化学药品性、尺寸稳定性等。如有关耐热性热塑性树脂聚醚砜（PES）、聚醚酰亚胺（PEI）等与环氧树脂形成 Semi-IPN 的报道，它们兼备了环氧树脂的易热加工性和耐热性热塑性树脂的韧性等特点。

这种 Semi-IPN 的制备方法有三种：物理共混法（又称熔融共混）、化学共混法和化学溶解法。物理共混法与一般线性聚合物的物理共混法大致相同；化学共混法是将热塑性树脂用热固性树脂单体（或预聚物）溶胀或溶解，再用单体就地固化反应而制得互穿网络；化学溶解法是将耐热性热塑性树脂加入到溶剂中得

到一种树脂溶液，然后再加入到环氧树脂中，这样就得到一种耐热性热塑性塑料和环氧树脂的混合液，把溶剂蒸发掉，最终就得到耐热性热塑性塑料分散在环氧树脂中的混合物。

要想形成有效的热塑性树脂改性的互穿网络型聚合物，需要两个条件：①必须存在或在制备过程的剪切应力场中形成初始网络，一般为物理交联网络；②聚合物必须能进行化学的或动力学的反应，由离散的熔体形成无限交联网络的同时，有足够的流动性以填充到初始网络的间隙中，这样才能使其形成较好的相畴尺寸，对韧性有较大的改进。

20世纪90年代国外又兴起用热致性液晶聚合物（TLCP）来增韧环氧树脂，其中所用的热致性液晶分为主链型和侧链型。然而无论哪种类型的热致性液晶聚合物在结构上都含有大部分介晶刚性单元和一部分柔性链段。它与传统的增韧方法相比，最大的特点是在韧性大幅度提高的同时，不但不会使 T_g 和 HDT 下降，而且还略有升高；与用耐热性热塑性树脂增韧相比，最大的优点在于，只用20%～30%的用量就可以得到热塑性树脂的韧性改性效果。

（4）改变交联网络的化学结构的增韧机理　对于有些高交联密度的环氧树脂基体交联网络，这类材料脆性特别大，如果用含端活性基的橡胶类弹性体来改性，由于基体的屈服变形潜力小，因此韧性提高的幅度不大，而且增韧后的材料其玻璃化温度和模量都有明显的下降。如果在上述体系中加入一些活动性较强但耐热性能好的“柔性段”来增加网链分子的活动能力，可能得到较理想的增韧效果（如外加双酚A改性的CTBN/环氧树脂体系）。具体地说，可以通过外加第二组分或改变固化剂两种方法来实现。

（5）控制分子链交联网络状态的不均匀性来改进环氧树脂的韧性机理　它是使用一种所谓就地增韧（in situ toughening）的

技术合成的韧性环氧树脂。这种方法是通过两阶段的反应来实现的，使得在交联后形成分子量呈双峰分布的环氧树脂交联网络。这种方法制得的树脂其韧性可以是常规树脂韧性的2～10倍，它的增韧机理可能是由于造成环氧树脂固化产物交联网络的不均匀性，从而形成微观上的非均匀连续结构来实现的。因为这种结构从力学上讲是有利于材料产生塑性变形的，所以具有较好的韧性。据报道陶氏化学有限公司最近开发的XJ-7178800环氧树脂就是这种类型的韧性树脂。这种树脂的固化产物的破坏方式已经从脆性破坏转变成为塑性破坏，所以，如何从化学反应机理上更好地控制最终形成固化产物的结构形态，使之有利于韧性的提高，将是未来环氧树脂增韧的一个新的研究方向。

第6章　环氧树脂固化物的转变与松弛

在近代高分子材料的科学研究中，对高聚物本体的结构与性能等方面的研究取得了颇大的进展。为了进一步研究高聚物的各种物理性能，仅仅了解高聚物的微观结构是不够的，还要弄清楚高聚物内部分子运动的情况。可以说，分子运动是联系微观结构和宏观性能的桥梁，这就构成了“微观结构-多模运动及多重转变-宏观性能”的三维关系。探求彼此间的关系，以求为特定用途的材料选择而进行指定性能的分子设计提供足够的科学依据。

高聚物本体在一定条件下都处于一定的分子运动状态，改变条件，高聚物本体从一种模式的分子运动状态到另一种模式的分子运动状态，同时在热力学性质和其他各种物理性质上都要发生急剧的改变，而这种改变还依赖于作用时间的长短。按照热力学的观点，习惯上称之为转变；而按动力学的观点，则可称为松弛。

环氧树脂固化物具有一系列优异的性能，这是与它的分子结构、分子运动形态和交联结构密切相关的。研究表明，它在较宽的温度范围内可发生多重转变：主转变和次级转变。应用动态黏弹谱和介电谱等技术，证实环氧树脂固化物的多重转变有：玻璃化转变（α 松弛），次级转变（β、γ……），以及 α 与 β 之间的中间转变等。然而不同种类乃至同一种类不同类型的固化剂得到的环氧树脂固化物及其转变机理是不同的，下面分别对环氧树脂三大类固化物——胺固化环氧树脂、羧酸固化环氧树脂和酸酐固化环氧树脂的松弛机理以及某些松弛与其力学性能之间的关系分别加以叙述。

6.1 酸酐/环氧树脂固化物的转变与松弛

本节将详细地论述应用各种酸酐（芳香族、脂环族和脂肪族酸酐）固化双酚 A 型、氢化双酚 A 型和螺环型环氧树脂体系，在 -150～+200℃之间的力学和介电的 α,α',β 和 β' 松弛的产生及松弛机理，最后对某些松弛峰的峰位和峰值强度与环氧交联网某些力学性能之间的关系也进行分析总结。

6.1.1 玻璃化转变(α 松弛)

环氧树脂固化物都存在主转变——玻璃化转变。研究证明，在用各种酸酐固化各种环氧树脂，其主要转变都是由相邻分子链上的主链基团之间发生协同运动引起的。其值随着酸酐及环氧树脂种类而改变。

(1) 化学结构对 T_g 转变的影响　主链上重复单元的芳烃基团含量增加时，α 松弛峰顶温度（T_{max}）也会相应提高；当酸酐固化剂由脂肪族、脂环族向芳香族过渡时，其 α 松弛的峰顶温度也相应提高；当酸酐主链上有庞大取代基时，其 α 松弛的峰顶温度略有提高，其值随取代基的增加而升高。

当双酚基丙烷基团上的甲基被苯环、其他具有庞大取代基或刚性更大的基团所取代时，其 α 松弛也向高温方向移动。

(2) 分子量对 T_g 的影响　当环氧树脂分子量增加时，其环氧交联网络中交联点之间的分子量下降，导致交联密度下降，所以 $\overline{M}_n$ 增大，T_g 降低。

6.1.2 玻璃态中的 β 松弛

固化环氧树脂处于 T_g 以下($T < T_g$)的玻璃态时，在 -120～-30℃之间可以发生多重次级松弛，如 β、γ、δ 等松弛。环氧树脂较高的冲击强度归因于低温的次级 β 松弛的贡献，这是当今研究的重要课题。环氧树脂交联网的 β 松弛与交联网中双酯局部链段的运动有关，且与使用酸酐类固化剂中能提供双酯的量有关。

在－70～－40℃之间，可观察到酸酐固化的环氧树脂体系的 β 松弛，而这个低温 β 松弛和材料的化学结构间存在着密切关系。下面详细叙述。

(1) 酸酐种类及化学结构对体系 β 松弛的影响　用三种酸酐，邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐和六氢邻苯二甲酸酐(PA、THP 和 HHPA) 固化的芳香族环氧树脂在－150～100℃下的力学松弛性能如图 6-1 所示。

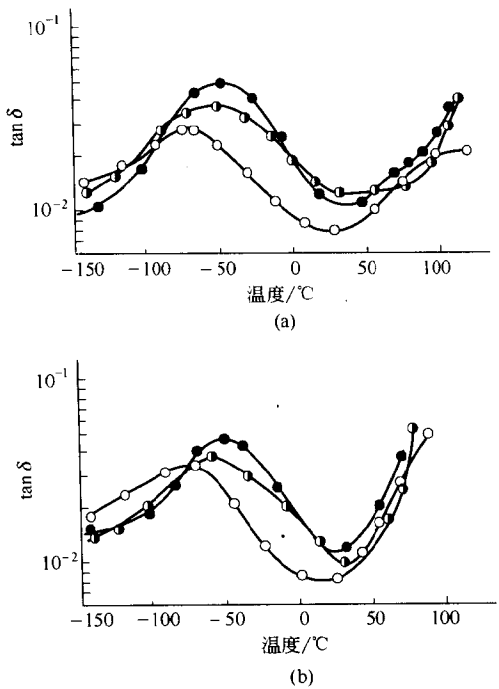


图 6-1　固化环氧树脂的动态力学性能

(a) 双酚 A 环氧树脂；(b) 氢化双酚 A 环氧树脂

固化剂：◑ PA；○ THPA；● HHPA

这些体系的 β 松弛发生在较高的温度下，且峰位及峰值温度都随着固化剂的化学结构从芳香性向脂肪性的变化而增加，然

而，环氧树脂芳香性的变化对固化物 β 松弛影响很小。这个结果表明酸酐固化体系的 β 松弛行为仅依赖于酸酐的化学结构，而不依赖于环氧树脂的结构。

用酸酐 PA 和 HHPA 固化环氧树脂的低温 β 松弛受固化时间的影响结果如图 6-2 所示。

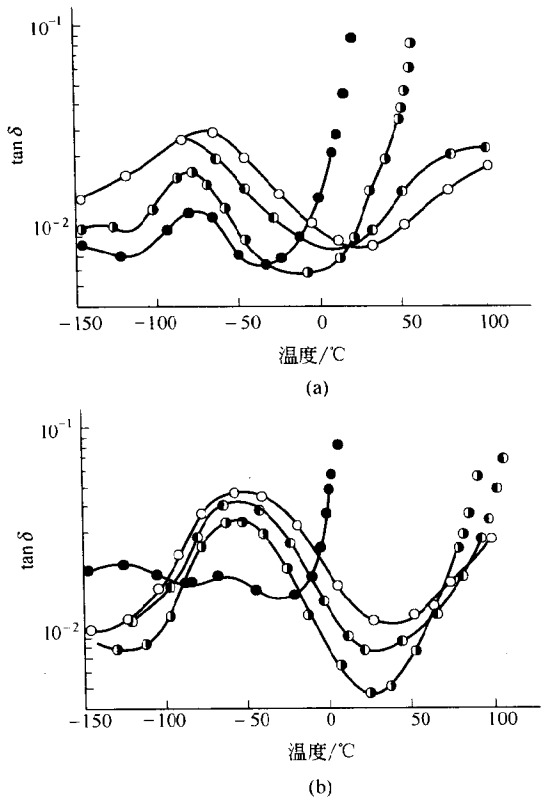


图 6-2　固化环氧树脂的动态力学性能

(a) 邻苯二甲酸固化体系；(b) 六氢邻苯二甲酸酐固化体系

固化时间：● 15min；◑ 30min；◐ 60min；○ 600min

双酚 A 型环氧树脂　促进剂：BDMA

从图 6-2 可见，随着固化反应的进行，所有体系的 β 松弛的峰位逐渐增加。这个结果表明：β 松弛可能是随着固化反应程度的增加，其可运动的双酯链段浓度的增加引起的。这个事实支持这样的结论：酸酐固化环氧树脂体系的 β 松弛将强烈依赖于包括双酯链段在内的可运动局部链段的运动能力。

二元酸酐和一元酸酐在固化环氧树脂的网络中将分别提供双酯和单酯链段。通过研究各种比率的二元和一元酸酐像 PA 和 BA 酸酐固化环氧树脂的动态力学性能可以得出如下结论：β 松弛峰的强度将随着体系中二元酸酐浓度的增加而增大，即随网络中双酯链段的浓度的增加而增大。

β 松弛峰位的最大值 $T_{\beta,\max}$ 与双酯的浓度呈现较强的线性关系，这表明该树脂体系的 β 松弛是包括网络中双酯在内的酸酐可运动链段引起的，而且其松弛行为将受到双酯链段中环的结构变化的影响。

用介电损耗法测量树脂体系的 β 松弛，如图 6-3 所示。

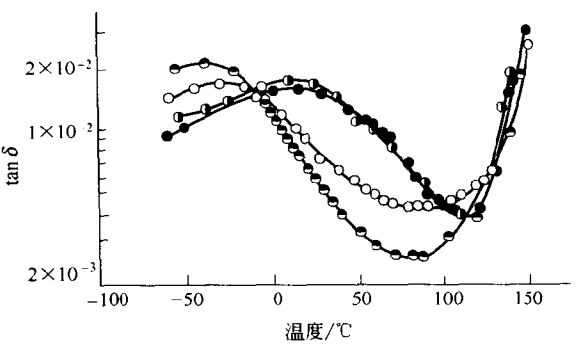


图 6-3　固化环氧树脂的介电损耗

双酚 A 型环氧树脂　固化剂：● HHPA；◑ THPA；○ PA；◔ EMTHPA　促进剂：BDMA

这些体系的介电 β 松弛在峰高上是近似的，因为这些体系中双酯链段的浓度是相同的，然而，β 松弛将随着酯链段中环结

构从芳香族向脂环族过渡时向高温移动。这说明双酯链段的柔性将随着链段中环的份量而变化。由此认为 β 松弛峰的峰位和峰值温度的增加，是由双酯链段的分子体积的增大而引起的。

用脂肪族酸酐固化环氧体系的 β 松弛，将比那些脂环族酸酐固化环氧体系的松弛，出现在更低的温度下，峰位也具有一致的结果，所以认为树脂体系的 β 松弛行为将依赖于网络中双酯链段的分子体积。

用有甲基和无甲基分支的脂环族酸酐 MeHHPA 和 HHPA 固化的环氧体系的力学 β 松弛行为如图 6-4 所示。从图 6-4（a）

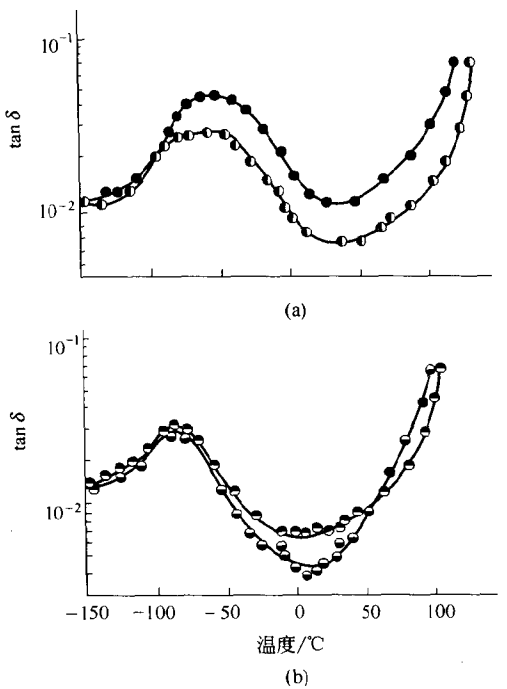


图 6-4　固化环氧树脂的动态力学性能

（a）脂环族酸酐固化剂：● HHPA；◐ MeHHPA；

（b）内桥甲基型固化剂：◓ EMTHPA；◒ Me-EMTHPA

促进剂：BDMA　环氧树脂：双酚 A 型环氧树脂

可见，β 松弛峰位与峰值温度前者比后者低。而用内桥甲基型酸酐固化的环氧体系的 β 松弛峰位和峰值将不受甲基分支存在的影响［见图 6-4(b)］。这一点与 β 松弛的强度与峰值很少受到环己烷约束是一致的。

用各种酸酐比率固化的环氧体系的力学 β 松弛性能如图 6-5 所示。从图 6-5 可见，这些体系中的 β 松弛的峰位随体系中脂环族环的浓度的增加而提高，其峰温也向更高的温度方向移动。这与 β 松弛行为受脂环族环的浓度的影响是一致的。

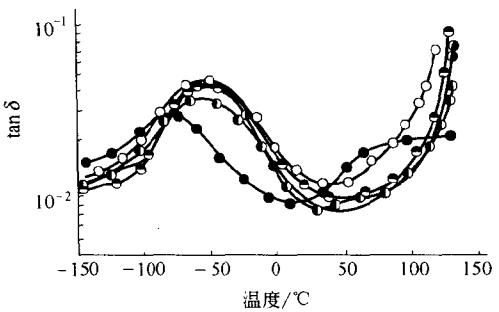


图 6-5　固化环氧树脂的动态力学性能

环氧树脂：双酚 A 型　固化剂：PA 和 HHPA　促进剂：BDMA

PA/HHPA：● 1/0；◐ 0.75/0.25；◑ 0.5/0.5；◒ 0.25/0.75；○ 0/1

具有或不具有长烷基侧链的各种酸酐固化的双酚 A 型环氧树脂的力学和介电 β 松弛行为是不同的，这些体系中的力学 β 松弛是由双酯和长的线性侧基及其他的非极性链段共同运动而引起的。

(2) 环氧树脂分子量对 β 松弛的影响．研究结果表明，环氧树脂分子量的变化对固化体系的 β 松弛机理无影响。

6.1.3　α 与β 松弛之间的中间转变

中间转变（中间温度松弛）是指聚合物在 α 松弛与β 松弛之间的几个小松弛，它只是在复合材料界面或特殊环氧树脂基质中

出现。

用动态力学方法曾发现一个 α' 松弛峰（50～70℃），它是由于体系未完全固化的基质的“链球”产生的一个松弛峰。

β' 松弛是在室温左右产生的，它是酸酐固化螺环型环氧体系中对位苯基的局部链段运动引起的，它强烈地受到螺环型环氧树脂中的对位苯基数量的影响。β' 松弛对固化物的冲击强度有重要贡献。

6.1.4 β 或 β' 松弛对环氧树脂固化物冲击强度的影响

（1）β 松弛与冲击强度的关系　冲击强度与固化环氧树脂体系的 β 松弛的关系曲线如图 6-6 所示。从图 6-6 可见，冲击强度与 β 松弛峰的峰高存在一种近似的线性关系。

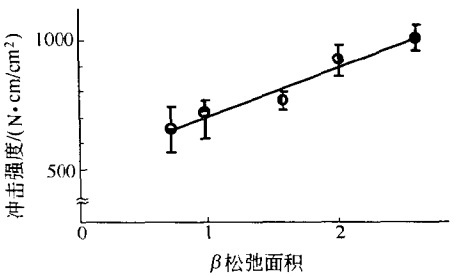


图 6-6　冲击强度与环氧树脂固化物的 β 松弛面积的关系曲线

固化剂：● HHPA；◐ MeHHPA；◑ THPA；
◒ EMTHPA；◒ MeEMTHPA

环氧树脂：双酚 A 型环氧树脂　促进剂：BDMA

（2）β' 松弛与冲击强度的关系　酸酐固化的螺环型环氧树脂在接近室温下产生一个 β' 松弛，它对固化体系的韧性产生了影响。表 6-1 列出了用酸酐固化双酚 A 型和螺环型环氧树脂体系的低温松弛与冲击强度的关系。

从表 6-1 可见，具有 β' 松弛的树脂体系的冲击强度比其他体系高，而且这些固化体系的冲击强度与 β' 松弛峰面积也成正比的关系。

表 6-1 双酚 A 型和螺环型环氧树脂体系的低温松弛与冲击强度的关系

环氧树脂	固化剂	冲击强度/(N/cm)	β 松弛峰高	β′松弛峰高
双酚 A 型	HHPA	63.7	0.047	nd①
	THPA	58.6	0.036	nd①
	NA	48.9	0.032	nd①
BMPTU	HHPA	98.1	0.034	0.0267
BGPTU	HHPA	72.6	0.049	0.0162
O-BGPTU	HHPA	59.8	0.044	nd①

① 没有此峰。

6.2 胺/环氧树脂固化物的转变与松弛

在众多种类的胺固化剂中，脂肪族（脂环族）的伯胺与仲胺及芳香族的伯胺与仲胺对环氧树脂具有相同的固化反应历程，都是氨基上的活泼氢打开环氧基环，形成体型交联网络。而用脂肪族或芳香族叔胺作固化剂，体系将按阴离子催化机理使环氧基开环进行醚化反应，固化后形成聚醚交联结构。

本节在总结前人大量研究工作的基础上，对各种胺固化双酚 A 型环氧树脂的 α、β、γ 松弛机理进行了论述，对其他特殊的环氧树脂（如螺环型环氧树脂）的 α'、β'的松弛机理也进行了简单的论述，最后对这些松弛的峰位和峰值强度与某些力学性能之间的关系也做了总结。

6.2.1 玻璃化转变(α 松弛)

用各种胺类固化剂固化的环氧树脂体系都存在主转变——玻璃化转变。然而，不同的胺固化环氧树脂体系具有不同的交联网络结构和不同的交联密度，最终导致体系具有不同的玻璃化转变温度 T_g。

(1) 化学结构对 T_g 的影响　研究结果表明，固化环氧树脂

的交联网络结构与 T_g 有直接关系，这说明环氧树脂固化物的玻璃化转变来源于分子链上的环氧基与胺交联形成的重复链段单元。由叔胺固化剂固化的环氧树脂的玻璃化转变与体系中聚醚结构单元有关，所以它具有较高的 T_g 值；而由其他脂肪族伯胺或仲胺固化的环氧树脂体系的 T_g 相对来说要低一些。另外固化剂从脂肪族向芳香族结构过渡时，也可能导致 T_g 上升。

当环氧树脂中双酚基丙烷基团上的甲基被苯环取代或苯环上的氢被其他庞大的取代基或卤素取代时，也会导致 T_g 向较高温度的方向移动。

(2) 固化剂用量对 T_g 的影响　有资料报道环氧树脂与固化剂在化学计量上的配比偏差，会导致 T_g 变化。在 a/e（胺与环氧当量比）<1 时，由于固化剂不足，使得固化物不能产生紧密的交联网络，所以 T_g 值较低；在 $a/e>1$ 时，由于固化剂过量，体系中存在一部分未参加反应的氨基小分子，所以 T_g 值也较低；只有 a/e 趋于 1 时，固化物的交联网络均一，且具有致密交联结构，此时 T_g 值最高。

物理老化对环氧树脂固化物的 α 松弛也有影响。研究结果表明，随着退火时间的延长，其 T_g 转变温度向高温移动，这是由于退火时间延长，热焓松弛，自由体积减少，所以 α 松弛向高温移动。

(3) 固化剂分子链长短对 α 松弛的影响　用脂肪族二胺 $[NH_2—(CH_2)_m—NH_2]$ 固化环氧树脂时，随着 m 的增加，交联点之间的分子量增大，体系固化物的 T_g 逐渐下降。

(4) 环氧树脂分子量大小对 T_g 的影响　随着环氧树脂分子量的增大，其交联网络中交联点之间的分子参数 ν 将逐渐下降，自由体积增加，所以 T_g 渐趋向低温移动。

6.2.2 玻璃态($T<T_g$) 中的 β 转变

用胺固化的环氧树脂与用酸酐固化的环氧树脂一样，在 T_g

以下的玻璃态($T < T_g$)时，也可以发生多重次级转变（松弛），但是在玻璃态中 β 松弛对固化体系的冲击强度有重要贡献，这也是当今研究的重要课题之一。

用芳香二胺(o-PDA)和邻苯二甲酸酐(PA)固化环氧树脂的动态力学性能如图 6-7 所示。从图6-7中可见，酸酐固化环氧体系与胺固化环氧体系 β 松弛行为是不同的，前者在大约 -70℃ 左右观察到一个小的 β 松弛，而后者在大约 -40℃ 左右观察到一个较大的 β 松弛。目前对胺固化环氧体系的 β 松弛机理存在两种观点：一种认为 β 松弛来自体系中的二苯基丙烷；另一种认为来自于体系的羟基醚 $[CH_2-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_2-O-]$ 基团。近期的研究结果证明，后一种观点是正确的。β 松弛受胺的固化剂种类等因素的影响，如果胺引发的环氧树脂固化体系中醚键增加，那么其 β 松弛向低温移动；用芳香族二胺或脂肪族二胺固化环氧树脂时，体系中的 β 松弛将不受固化剂的影响，这是因为这时种类

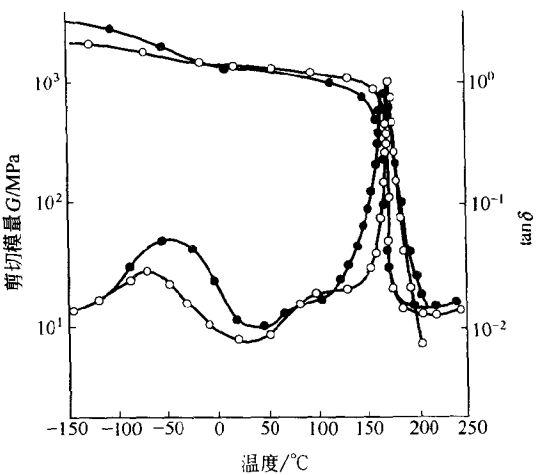


图 6-7 固化环氧树脂的动态力学性能

固化剂：● o-PDA；○ PA 环氧树脂：双酚 A 型

的变化不会改变交联网络中羟基醚基团的含量。叔胺固化剂固化的环氧树脂体系中，交联网络几乎都是聚醚交联的，体系中由此存在着大量的羟基醚结构，所以，β 松弛移向低温（见图 6-8）。

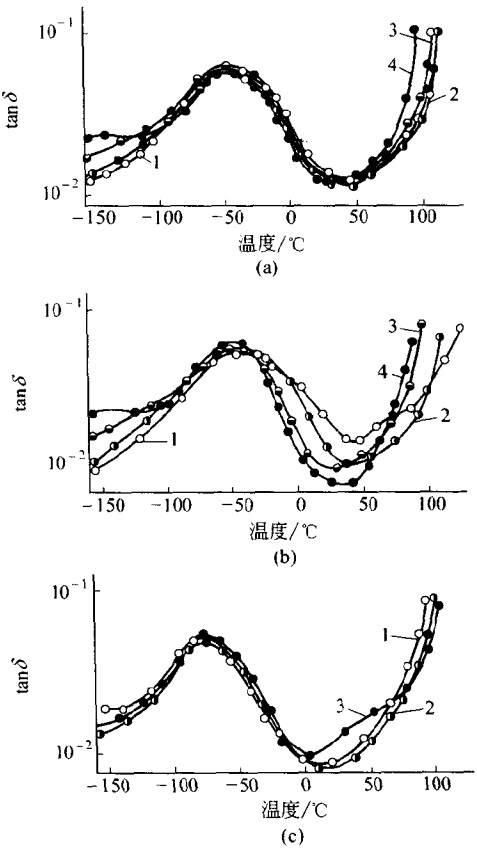


图 6-8　网络结构对 tanδ 中β 松弛的影响

(a) 胺交联：1—EDA（$m'=2$）；2—TEDA（$m'=4$）；3—HMDA（$m'=6$）；4—DDMDA（$m'=12$）

(b) 胺与醚交联：1—EDA（$m'=2$）；2—TEDA（$m'=4$）；3—HMDA（$m'=6$）；4—DDMDA（$m'=12$）

(c) 醚交联：1—TEA；2—DMP-10；3—DMP-30

6.2.3 α 与β 松弛之间的转变(α′、β′)

在 α、β 松弛之间有一个或几个小松弛。研究结果表明，这几个小松弛可能是由于固化剂量上的偏差引起的，或者与胺类固化环氧树脂用不同促进剂或与胺类固化一些特殊结构的环氧树脂(如螺环型环氧树脂)有关。

(1) α′松弛峰的产生　在研究用 DDM 固化双酚 A 型环氧树脂时，发现胺与环氧树脂的当量比相差越大时，体系在 α 与β 松弛峰之间 50～70℃产生的一个 α′松弛峰也越强。由此可以认为，此 α′松弛峰是交联密度低和均一性差的原因引起的，这与溶胀后环氧交联网络的动态力学实验的结果相一致。

(2) β′松弛的产生　在用脂肪族二胺[$NH_2(CH_2)_mNH_2$]固化环氧树脂(用羧酸作促进剂)体系中，交联网络几乎全部是胺交联的，此时在－100～0℃之间产生一个 β′和 β″松弛，其中位于－70℃左右产生的 β″松弛与 β 松弛机理是一致的，只是表达形式不同而已。而于 0℃左右产生的 β′松弛是用胺固化环氧树脂体系(无促进剂存在)所不具有的，由此认为它是由体系中固有的—C—O—C—链段引起的一个新的松弛运动。另外在用 DDM (4,4′-二氨基二苯甲烷)固化螺环型环氧树脂时，体系在 α 与 β 松弛之间(30℃左右)产生了一个新的松弛——β′松弛。研究认为，此 β′松弛与用酸酐固化螺环型环氧树脂体系的 β′松弛机理是一致的，即也是由螺环型环氧树脂中本身存在的对位苯基引起的。

6.2.4 β 和β′松弛与固化物力学性能的关系

(1) β 松弛与体系冲击强度的关系　许多研究结果都认为，β 松弛与体系的冲击强度存在一种近似的线性关系，即 β 损耗松弛峰值($\tan\delta_{max}$)越大，那么体系抗冲击强度也就越大，这一点与用酸酐固化环氧体系的结果是一致的。

(2) β′松弛与体系冲击强度的关系　研究结果认为，具有 β′松弛的环氧固化体系，比之不具有 β′松弛的环氧固化体系，

具有更高的冲击和耐韧性能，并且其冲击强度与 β' 松弛峰面积也存在一种近似的线性正比关系。

6.2.5 玻璃态（$T<T_g$）中的 γ 松弛

关于用胺固化环氧体系中的 γ 松弛（大约位于 $-140℃$）的机理研究得较少。但是，有人曾用脂肪族二胺[$NH_2(CH_2)_mNH_2$]固化环氧树脂体系的低温力学松弛行为时，对 γ 松弛机理进行过研究。研究结果认为 γ 松弛是由固化剂中 $(CH_2)_m$（在 $m\geqslant 4$ 时）亚甲基链段引起的，且此峰高度随 m 的增大而增加，而其峰位将不随其值的大小而发生变化。

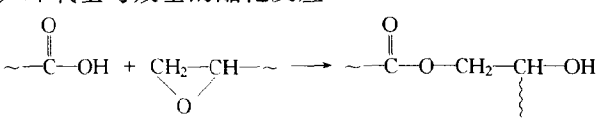
6.3 羧酸/环氧树脂固化物的转变与松弛

本节主要对在有无叔胺促进剂存在下，具有不同亚甲基数目的二元脂肪族羧酸[$HOOC(CH_2)_pCOOH$]固化的双酚 A 型环氧树脂体系的 α、β、γ 松弛产生机理、网络结构、交联密度以及酸/环氧树脂体系的静态和动态力学性能的关系等，进行系统的论述。

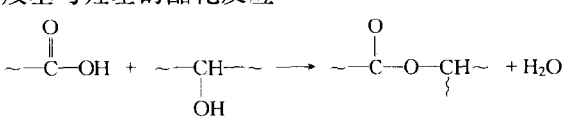
6.3.1 网络的结构特征

前文已经论述过，有机羧酸与环氧树脂可能有以下三种主要的反应发生：

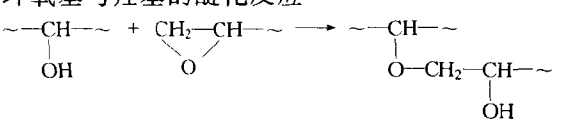
（1）环氧基与羧基的酯化反应



（2）羧基与羟基的酯化反应



（3）环氧基与羟基的醚化反应



在有叔胺促进剂存在时，分析认为它抑制了环氧基与羟基的醚化反应，所以，体系中基本上发生的是酯化反应，形成的固化物基本上全部是具有酯键交联的网络结构；在无叔胺促进剂存在时，体系中同时存在酯化反应和醚化反应，所以固化物基本上是具有酯-醚键交换的网络结构特征。在单独用叔胺 BDMA 等做催化剂型固化剂时，它促进了体系中的醚化反应，抑制了体系中的酯化反应，所以固化物基本上具有醚键交联的网络结构特征。在上述三种情况下，环氧树脂固化物的结构特征如图 6-9 所示。

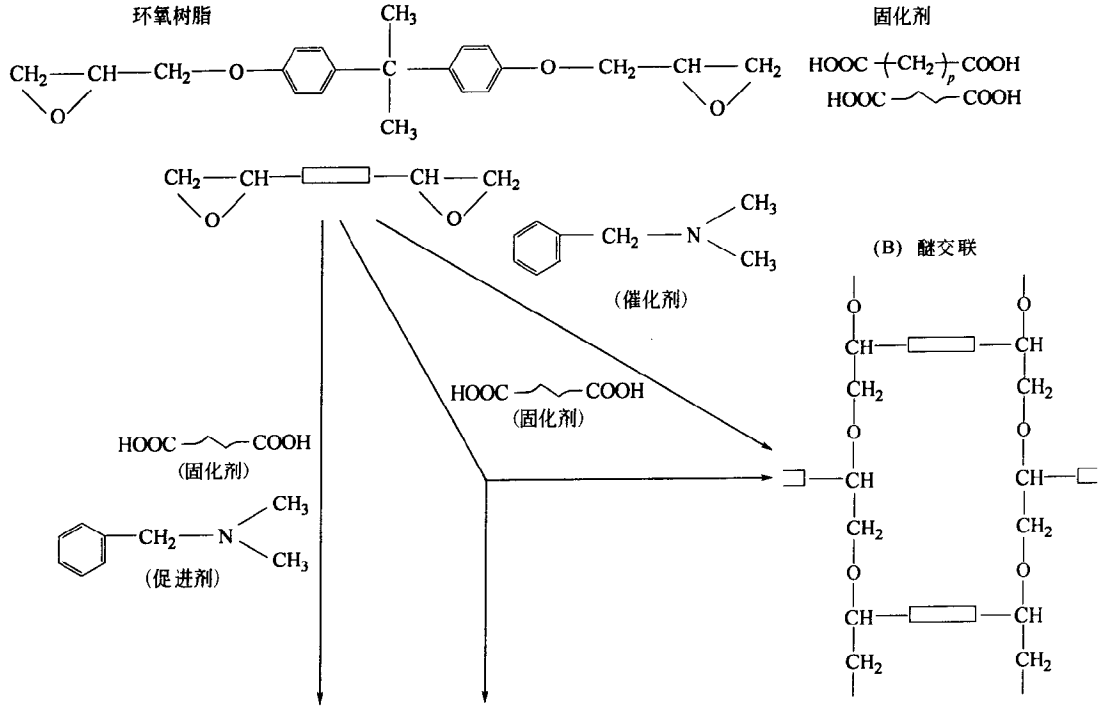
6.3.2 具有不同网络结构的环氧树脂固化物的松弛机理及其动态力学性能

具有酯键、醚键和酯-醚键交联结构的环氧树脂固化物的动态力学性能如图 6-10 所示。

(1) 动态贮存模量(G) 从图 6-10 可见，具有醚键交联网络结构的G将比酯键和酯-醚键交联结构网络的G高，且酯-醚键交联结构网络的G是介于两者之间的。

(2) 玻璃化转变温度T_g(α 松弛) 玻璃化转变温度T_g的排列顺序与环氧树脂固化物的贮存模量 G 是一致的，这是由于体系的醚交联将具有最致密的交联结构导致的。在同一体系中，无论是酯交联、醚交联，还是酯-醚交联的固化体系，其玻璃化转变温度 T_g（或 α 松弛）都是随着二元羧酸中亚甲基数目 p 的增加而逐渐下降。这是因为，随着 p 的增大，其交联网络中交联点之间的分子量逐渐上升，交联密度逐渐下降，从而使体系固化物在较低的温度条件下，就可以有足够的能量来激发整链的分子运动，所以随着 p 上升，玻璃化转变温度 T_g 逐渐下降。

(3) 玻璃态中的 β、γ 松弛 从图 6-10 可见，在醚键交联体系中，在 -70℃ 左右有一个低温松弛—— β 松弛，通过研究认为它是由醚键基团运动导致的；而在酯键交联的体系中，在 -50℃ 左右有一个低温松弛—— β 松弛出现，由于它产生的温区



a 交联示意

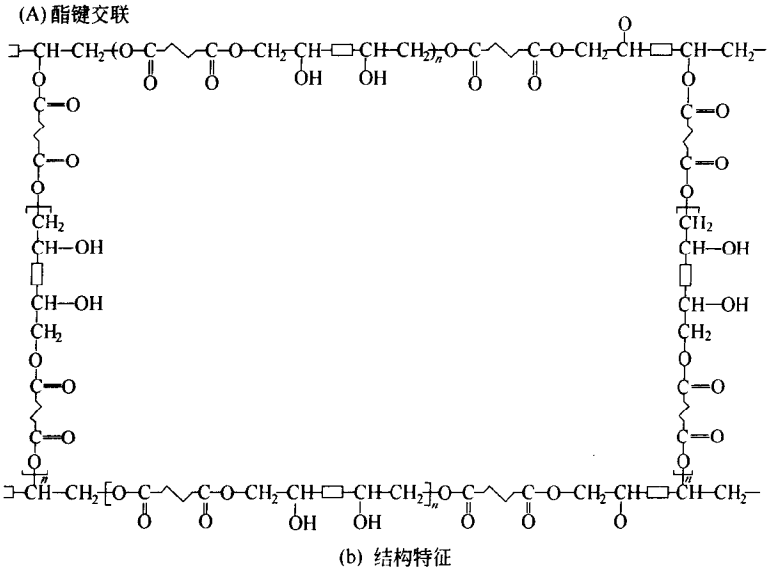


图 6-9　环氧树脂固化物的交联结构特征

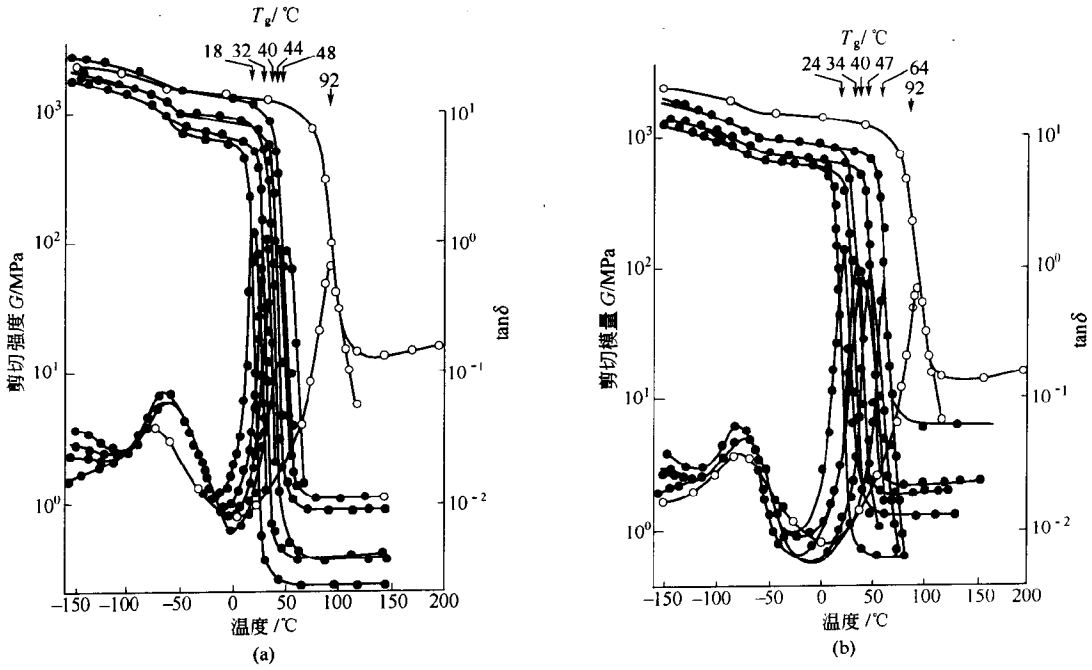


图 6-10　环氧树脂固化物的动态力学行为

(a) 酯键交联结构：◑ $P=4$；◐ $P=7$；◓ $P=8$；◒ $P=10$；● $P=14$　醚键交联结构：○ BDMA

(b) 酯-醚交联结构：◑ $P=4$；◐ $P=7$；◓ $P=8$；◒ $P=10$；● $P=14$

与醚键交联的体系不同，所以确认它是一个新的基团运动引起的低温松弛。通过研究认为它是由体系中羟基醚 [—CH_2—O—CH—] 基团引起的，并且此 β 松弛不受 p 值大小的影响，因为 p 值的变化将不影响体系中羟基醚的含量。在酯-醚交联体系中的 β 松弛是随着 p 值大小的变化而在 $-70\sim50$℃之间产生变化的，这说明随着 p 值的变化，它影响体系中酯键交联和醚键交联的含量，从而影响体系中 β 松弛产生的温度。研究认为随着 p 值的增加，体系中醚键交联含量减少，β 松弛向低温区移动。另外，在酯交联与酯-醚交联的体系中大约在 -140℃时，产生一个 γ 松弛峰，研究认为这是由于在二元羧酸中的亚甲基$(CH_2)_p$($p\geqslant6$)产生的。从图 6-10 可见，p 值增加，那么，γ 松弛的峰值上升。

6.3.3 交联密度与 T_g 的关系

交联密度 ν 与亚甲基单元数 p 和玻璃化转变温度 T_g 的关系，分别如图 6-11(a) 和 6-11(b) 所示。从图 6-11(a) 可见，在何种交联体系中，其交联密度都是随着 p 值的增加而呈线性地下降，这说明环氧基与固化剂是以均匀的固化交联反应方式形

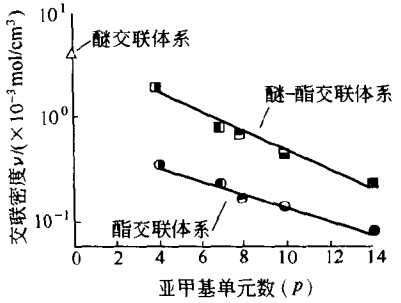


图 6-11(a) 环氧树脂固化物的交联密度 ν 与亚甲基单元数 p 的关系

△ 醚交联体系；◨ 醚-酯交联体系；◔ 酯交联体系

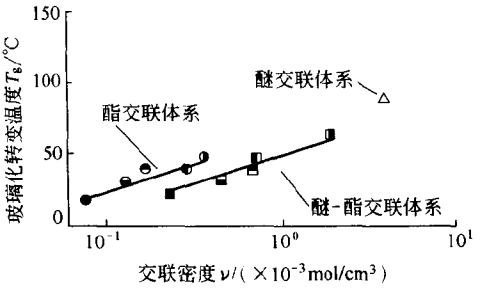


图 6-11(b)　玻璃化转变温度 T_g 与交联密度 ν 的关系

成网络结构的。从图 6-11(b) 可见，T_g 与 ν 呈现线性变化的关系。这说明 T_g 值不仅受到交联网络结构的影响，同时还受到交联密度 ν 的影响，两方面共同决定环氧交联网络的 T_g 值。

6.3.4　网络结构与机械强度的关系

图 6-12 是酯键、酯-醚键和醚键交联的环氧树脂固化物拉伸强度 σ_B 与温度 T 的关系曲线。

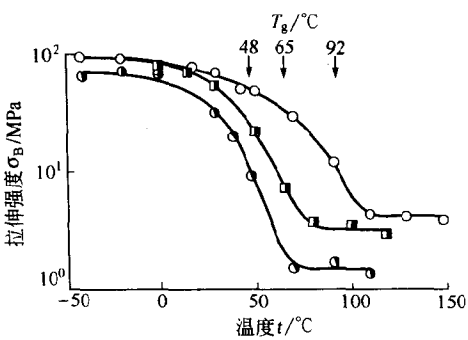


图 6-12　环氧树脂固化物的拉伸强度 σ_B 与网络结构的关系

◑ 酯交联结构；○ 醚交联结构；◘ 醚-酯交联结构

从图 6-12 可见，在 $T < T_g$ 区域内，σ_B 随着温度 T 的变化很小，T_g 附近 σ_B 迅速下降，在 $T \geqslant T_g$ 时，σ_B 值随温度的变化又很小了。并且对于不同的网络结构，其 σ_B 下降时的温度值不

同，所以，σ_B 将强烈依赖于体系的网络结构。

6.3.5 力学性能对温度的依赖性

环氧树脂固化物的断裂伸长率 ε_B 与温度 T 的关系，如图6-13所示。从图6-13可见，环氧树脂固化物的断裂延伸率与温度呈现有规律的变化关系，且最大断裂伸长率在 T_g 时获得。从图6-14可见，破坏拉伸强度 σ_B' 与交联密度 ν 有很好的线性关系，即交联密度越高，交联体系的破坏拉伸强度 σ_B' 就越高。从图6-15可见断裂伸长率 ε_B' 在交联密度低的区域中，其交联密度越低，则其断裂伸长率 ε_B' 越高，且呈现较好的线性关系。当 ν 在比较高的区域变化时，其 ε_B' 与 ν 的依赖关系不呈现线性的关系，这个特征与其他交联大分子体系的特征是一致的。

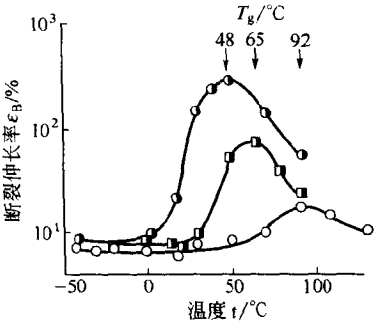


图6-13 环氧树脂体系固化物的断裂伸长率 ε_B 与温度 T 的关系
◑ 酯交联结构；◨ 醚-酯交联结构；○ 醚交联结构

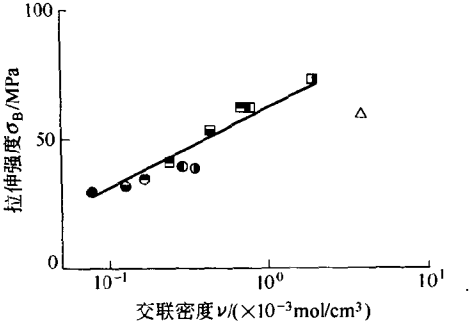


图6-14 环氧树脂固化物的拉伸破坏强度 σ_B' 与交联密度 ν 的关系

从以上分析可见，环氧树脂固化物的交联网络结构特征和交联密度对环氧交联网的 α 松弛（T_g 转变）、β 松弛和 γ 松弛以及

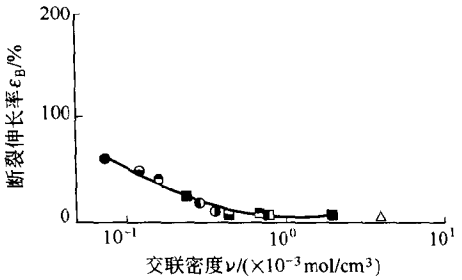


图 6-15　环氧树脂固化物的断裂伸长率 ε_B' 与交联密度 ν 的关系

动态和静态力学性能将产生强烈的影响。因此通过对环氧/固化剂的固化反应机理的分析，可以对固化环氧交联网的结构特征、力学松弛机理和物理性能等进行科学的理论预测。

第 7 章　环氧树脂固化物的结构形成-形态-性能间的关系

环氧树脂与固化剂反应形成不溶不熔的三维网络结构，其固化物的性能因环氧树脂、固化剂、促进剂和其他成分的种类不同、配比不同而不同，即使其组成不变，因固化条件的改变，其固化物的性能也不相同，这与固化过程中形成的网络结构和形态有关。本章仅讨论固化反应条件、固化过程中形成的网络结构和形态与环氧树脂固化物性能之间的关系。

7.1　环氧树脂凝胶化形态

线型缩聚物随着反应的深入，其黏度逐渐变大，但最终的产物总是可溶可熔的。非线型缩聚物则相反，在反应达到某一特定阶段时，其黏度突然变大，同时形成不溶不熔的凝胶。严格地说，凝胶点只是开始产生凝胶的反应程度，凝胶点之后，反应继续进行一直到全部变为凝胶为止。最终出现的凝胶由两部分结构不同的分子组成，其一是网络结构的高分子，它具有不溶不熔的特性，故称为凝胶；其二是分子量较小的溶胶，它具有线型和支化结构以及可溶可熔的特性，共存于凝胶分子的三维网络结构中，可用合适的溶剂抽提出来。综上所述，体型缩聚反应在凝胶点之后还有一段溶胶逐渐减少和凝胶逐渐增加的过程，最后形成一个支化、交联和缠结交织在一起的相当复杂的网络聚合物结构。

7.1.1　微凝胶体的形成

对于环氧树脂的固化过程，一般认为，它不是化学反应方程

式所表示的那种状态，而是一种不均一的状态。实际上是以快速反应的较高分子环氧树脂齐聚物的反应物为核心，先在体系中产生不均一的微凝胶体（microgel），这种微凝胶体逐步长大，最后形成大凝胶体，如图 7-1 所示。电子显微镜研究结果证实图 7-1 中所生成的第一次微凝胶体尺寸很小，直径仅在 10～50nm 之间，第二次微凝胶体直径在 200～500nm 之间，并与第一次微凝胶体共存。

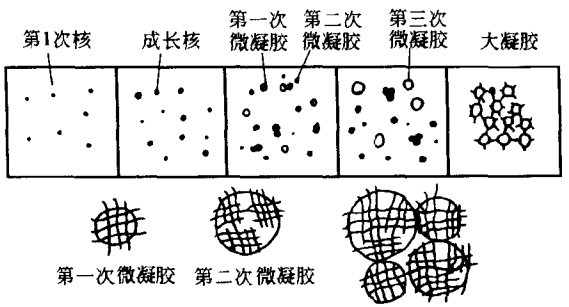


图 7-1　环氧树脂凝胶体的形成

7.1.2　大凝胶体的形成

随着环氧树脂固化反应的进行，体系到达凝胶点 P_{cr}，溶胶分数 $W_s=1$；超过凝胶点时，体系由凝胶和溶胶两部分组成，$W_s<1$；当 $W_s=0$ 时，$P=1$，此时，体系就是一个凝胶体系，不溶不熔了。显然，在凝胶点之后，有一个凝胶和溶胶的分配问题，凝胶和溶胶分配与凝胶点以后的反应程度有关，因此，通过溶胶分数的测定就可以估计凝胶点以后的反应程度（交联密度）。在凝胶点之后的进一步反应就是热固化反应，在这个过程中，随着反应程度的增大，体系经历了一个凝胶的产生和不断增长的过程，如第 8 章图 8-6 所示。这样一个过程意味着体系从微凝胶体逐渐生成大凝胶体。从起始状态经过微凝胶体和大凝胶体直到形成凝胶状聚合物，其模式如图 7-2 所示。

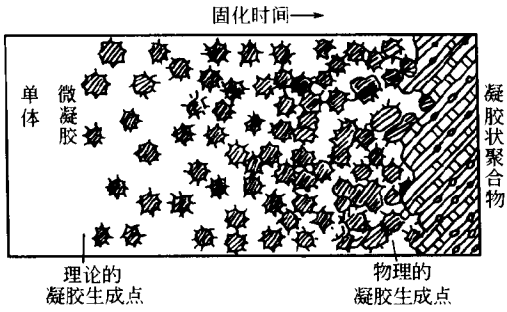


图 7-2　环氧树脂凝胶状聚合物形成

图 7-2 把化学上的凝胶生成点（即理论凝胶生成点）与物理学上的凝胶生成点（即形态学上的凝胶生成点）分开表示。化学凝胶点是按均一体系理论计算的，与实际观察到的物理学上的凝胶生成点不同，很显然这种差别归因于体系微粒凝胶体的生成。

7.1.3　交联网络结构的形成

图 7-2 说明了固化剂/环氧树脂随着反应程度的进行从低分子量环氧树脂经过溶胶和凝胶的生成，最后形成三维交联网络结构的全部过程。实际上，固化剂/环氧树脂固化物虽然最终形成三维交联网络结构，其固化物表现出良好的力学性能，但是并不能表明体系中的所有可参加反应的官能团全部参加了反应，这取决于交联密度、分子链末端的缠结、化学键合及分子间的作用力。

为了获得性能优良的环氧树脂固化物，在高温下进行后固化是十分重要的，如图 7-3 所示。这一经验在形态学的意义上可以理解为使体系中的微粒凝胶体间形成牢固的结构，并使所有的官能团全部参加反应，从而提高交联密度，这样形成的互穿网络结构对于提高环氧树脂固化物的性能是非常有利的。

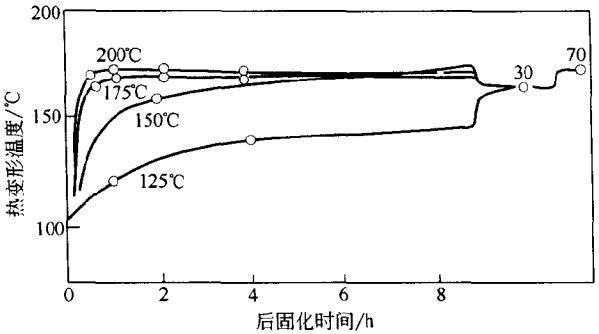


图 7-3 后固化温度和时间对环氧固化物热形变温度的影响
配方：双酚 A 环氧树脂 100g；4,4′-二氨基二苯砜 30g；
三氟化硼配合物 1g 固化条件：120℃/4h

7.2 环氧树脂固化物结构与性能间的关系

众所周知，环氧树脂和固化剂的种类不同，其环氧树脂固化物的性能也不同，这主要取决于它们的化学结构和固化物的交联密度。因此，讨论微观结构与宏观性能之间的关系是必要的，这为在实际应用中选择环氧树脂和固化剂以得到所需要的物理机械性能，提供了理论依据。

7.2.1 交联密度

影响环氧树脂固化物交联密度的重要因素是：①环氧树脂与固化剂的配比；②确定体系的反应程度（即固化时间）；③官能团之间的距离，即环氧树脂中环氧基间的距离和固化剂中官能团间的距离。

（1）环氧树脂与固化剂的配比 对于加成聚合型固化剂，固化剂中可反应性基团除与环氧树脂中环氧基反应以外，再无其他反应的环氧树脂/固化剂体系来说，如果以等当量配比，则环氧树脂固化物的交联点间分子量（$\overline{M}_c$）最小，交联密度（ν）最

高；偏离等当量比越远，$\overline{M}_c$就越大，交联密度也就越低。这一点可以从图 7-4 中看出。

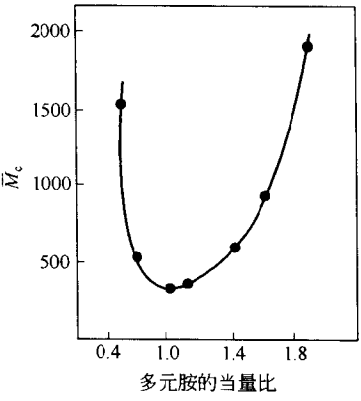


图 7-4　树脂固化物分子量 $\overline{M}_c$ 与环氧树脂/脂肪族多元胺固化剂配比间的关系

同样，对于加成聚合型固化剂，固化剂中可反应性基团除与环氧树脂中环氧基反应以外，还可以与环氧树脂中的羟基发生反应，对此类环氧树脂/固化剂体系来说，环氧树脂与固化剂的配比则依固化剂的种类而定。例如，双氰胺和酸酐类固化剂，它们除了可以引发环氧树脂中的环氧基进行开环加成聚合反应外，双氰胺中的氰基还可以和环氧树脂中的羟基反应，酸酐开环后，羧基还可以引发环氧树脂中的羟基进行聚醚反应，所以这两种固化剂适宜的配比分别为 0.6 和 0.85。

（2）确定体系的反应程度　对于按等当量比配合或按适宜比配合的固化体系确定后，环氧树脂/固化剂体系的反应程度（固化时间）和交联密度之间的关系如图 7-5 所示。

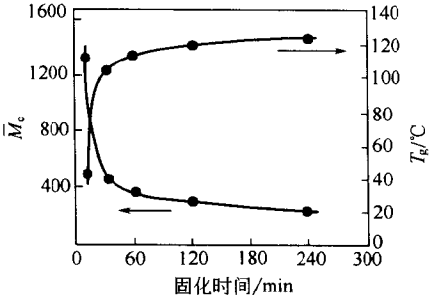


图 7-5　DGEBA/乙二胺体系的分子量 $\overline{M}_c$ 和玻璃化温度 T_g 与固化时间之间的关系

从图 7-5 中可见，超过凝胶点后，交联结构开始形成，$\overline{M}_c$ 急剧下降，随后变化逐渐趋于缓和，不久便达到平衡。图 7-5 中与 $\overline{M}_c$ 对应表示出玻璃化温度 T_g 的变化情况，可以看到，它们

处于完全对称的状态，说明固化物的 T_g 完全与交联密度 ν 相关联。

（3）官能团间的距离　双酚 A 型环氧树脂中环氧基间的距离是用环氧当量（EEW）表示的。图 7-6 中示出了交联密度 ν、T_g 和环氧基反应率与环氧当量 EEW 的关系。当 EEW 很大时（600～1500），ν 和 T_g 都很小；而当 EEW＜600 时，环氧树脂固化物的 T_g 迅速增加。在聚合度（n）近于零的区间，即使环氧树脂的环氧基的反应率达到 100%时，ν 和 T_g 也是随 EEW 的增大而降低，EEW 增至 1500 时，环氧基的反应率降至 68%。因此，图 7-6 中环氧树脂固化物的 ν 和 T_g 大幅度降低，这不完全是由于环氧树脂中环氧基之间的距离加大，其中还与反应程度有关。固化剂官能团间距离加大，环氧树脂固化物的 ν 和 T_g 也同样降低。

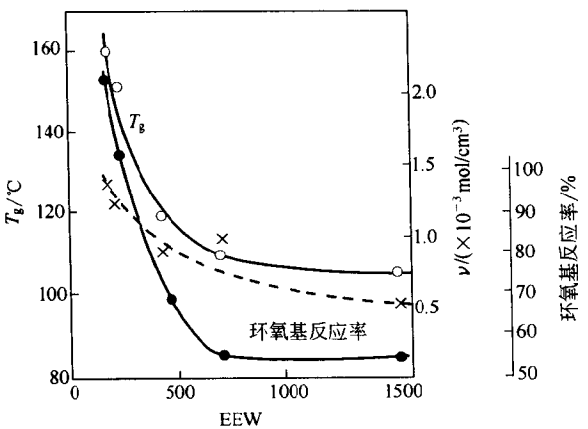


图 7-6　ν、T_g 和环氧基反应率与 EEW 之间的关系

DGEBA/DDM，固化条件 80℃/2h＋180℃/6h

7.2.2　机械性能与交联密度之间的关系

化学结构相似的环氧树脂固化物的性能作为交联密度的函数关系如图 7-7 所示。先看 T_g，用各种多亚乙基多元胺固化双酚

A型环氧树脂，其 T_g 值与脂肪族多元胺固化剂种类无关，仅为 $\overline{M}_c$ 的函数，随着 $\overline{M}_c$ 加大（即 ν 减小），T_g 几乎直线下降，这与图 7-7 中的 $\overline{M}_c$ 与 T_g 之间的趋势是一致的。拉伸强度和伸长率也与脂肪族多胺固化剂的种类无关，仅为 $\overline{M}_c$ 的函数。拉伸强度在 $\overline{M}_c$ 小的区域下降缓慢，$\overline{M}_c$ 加大下降的倾向明显。伸长率同拉伸强度刚好相反，在 $\overline{M}_c$ 小的区域几乎不变，$\overline{M}_c$ 加大，伸长率上升的倾向显著。肖氏硬度也与脂肪族多胺类固化剂的种类无关，单纯为 $\overline{M}_c$ 的函数，但 $\overline{M}_c$ 在一个较大的范围内对硬度影响不明显。

7.2.3 机械性能对温度的依赖关系

随着温度的上升，固化物的机械性能下降，这种机械性能对温度的依赖性与交联密度和分子间作用力大小有关，交联密度越大，机械性能对温度的依赖性越小，

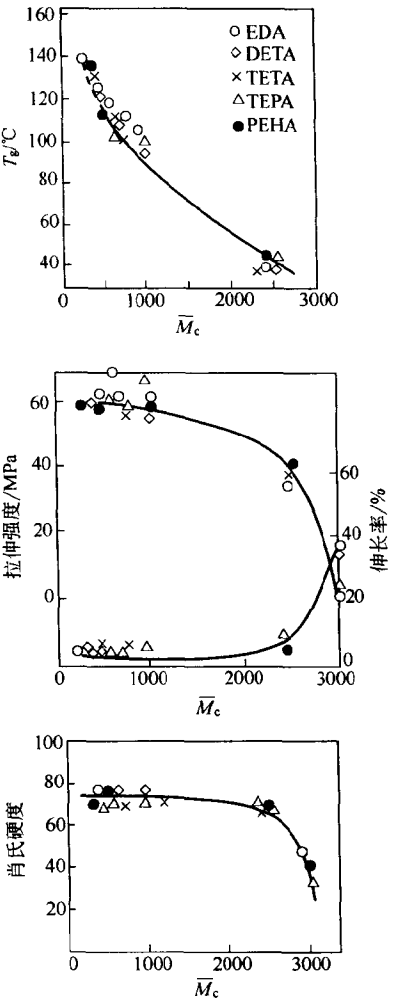


图 7-7 各种脂肪族多元胺/DGEBA 固化物的玻璃化温度 T_g、拉伸强度和肖氏硬度与分子量 $\overline{M}_c$ 之间的关系

反之亦然。

环氧树脂中多官能缩水甘油胺树脂的耐热性特别优异，其对温度的依赖性如图 7-8 所示，为对比起见，双酚 A 型环氧树脂也列其中。图 7-8 表明伸长率接近 T_g 前几乎不变，其后开始上升，在 T_g 处出现极大值，继而下降。对应伸长率的行为，拉伸强度在 100℃ 左右随温度下降的斜率较小，但在 100℃ 以上时几乎呈直线下降。三种固化物比较，多官能缩水甘油胺树脂固化物虽在室温下拉伸强度高，但是随温度下降的速度并没有太大的区别。T_g 处拉伸强度降至约为 19.6MPa，若把这一强度水平视为各种固化物使用的极限量的话，那么 T_g 高的固化物无疑使用温度更广。

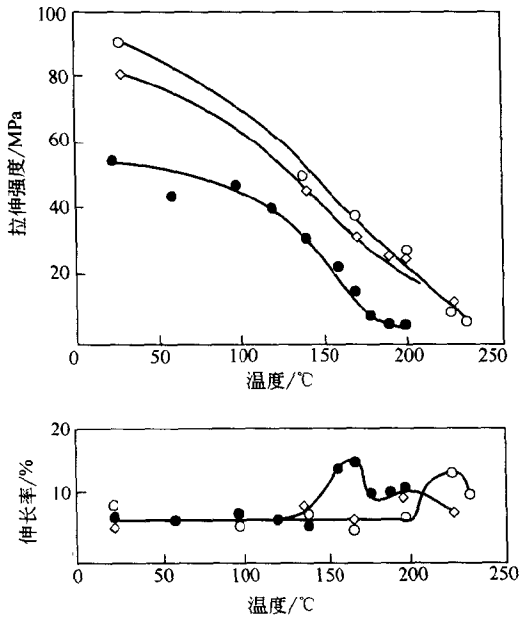


图 7-8　两种树脂固化物的拉伸强度、伸长率与温度之间的关系

图 7-9 表明了不同的酸酐固化剂固化的 DGEBA 树脂的耐热

性。在室温下的拉伸强度按单官能度、带游离羧酸的单官能度和双官能度的顺序下降，但随着温度的上升，拉伸强度下降的斜率

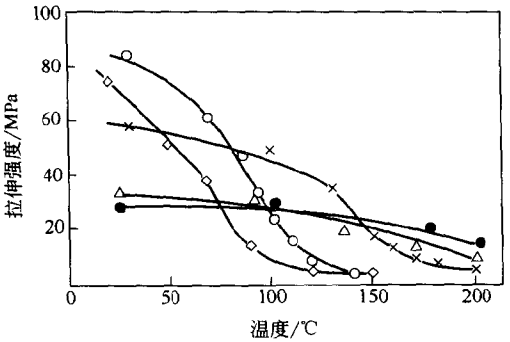


图 7-9　不同酸酐/DGEBA 固化物的拉伸强度与温度的关系
○ PA (180℃)；◇ HHPA (180℃)；× TMA (180℃)；
△ PMDA (220℃)；● BTDA (220℃)

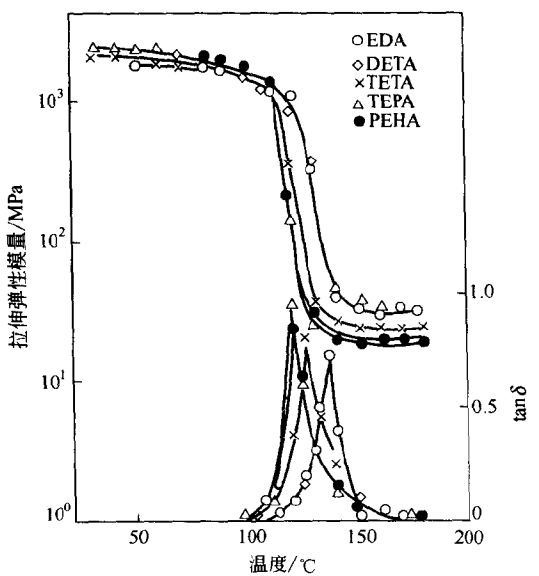


图 7-10　不同脂肪族多元胺/DGEBA 固化物的力学性能

却正好相反，官能度越大，下降斜率越小。因此高温下的拉伸强度与室温下的拉伸强度相反，随官能团数目的增加而上升。

图 7-10 表明了各种亚乙基多胺固化剂/DGEBA 树脂的弹性模量（与交联密度不同有关）对温度的依赖关系。在玻璃态，弹性模量随温度下降很少，在玻璃化转变区急剧下降约二个数量级，然后进入橡胶态。根据 WLF 方程做出 $\lg A_T$ 对测定温度（T-T_g）的图，然后从曲线上找到所需要的各温度下的 $\lg A_T$ 值，根据这一数据确定实验曲线的水平移动量而绘制得叠合曲线如图 7-11。可见即使交联密度不同，玻璃化转变区的弹性模量及在玻璃化转变区的下降行为几乎没有太大差异，而橡胶态的弹性模量却随交联密度的提高而增大。

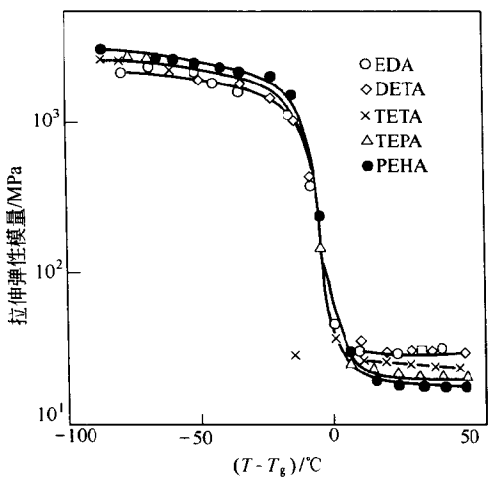


图 7-11　不同脂肪族多元胺/DGEBA 固化物弹性模量与（T-T_g）之间的关系

第 8 章　环氧树脂的加工流变学

流变学是研究物质流动和变形的一门科学。流变学的研究对象涉及到自然界发生的各种流动和变形过程，因而广泛渗透到许多技术领域：从地球的板块漂移、气象、地震、石油开采、化工过程、食品加工，一直到生物体的新陈代谢和血液循环等，是一门非常重要的学科。不论是热塑性塑料的成型过程，还是热固性塑料的成型过程，都需要加热熔融、流动成型和冷却固化三个基本步骤。可以说，几乎所有的聚合物在加工制造成产品的过程中，都要涉及到流动，如注模、压模、吹塑、压延、挤出和环氧浇铸、环氧玻璃纤维缠绕、环氧玻璃纤维拉挤、层压制品等，因此流动行为很重要，不但影响加工行为，而且还会影响最终产品的力学性能。本章只讨论环氧树脂的加工流变学，为了便于读者了解和掌握环氧树脂的加工流变学，我们首先从流变学基础概念讲起。

8.1　流变学基础概念

流变性通常简单地划分为弹性、黏性和塑性，塑性在形式上可以看作是弹性和黏性的组合。

(1) 理想固体　理想弹性固体服从虎克定律，所以又称为虎克固体。

$$\sigma = E\varepsilon = \frac{1}{D}\cdot\varepsilon\text{(拉伸时)} \tag{8-1}$$

$$\tau = G\gamma = \frac{1}{J}\cdot\gamma\text{(剪切时)} \tag{8-2}$$

式中，σ 和 τ 为应力；ε 和 γ 为应变；E 和 G 分别为弹性模量和剪切模量；D 和 J 分别为弹性柔量和剪切柔量，模量和柔量互为倒数。

对于一种极端的情况，$E=\infty$，无论施加多大的力物体也不会发生变形，即 $\varepsilon=\frac{\sigma}{E}=0$，这类物体被称为理想刚体或欧几里德固体。

(2) 理想流体　理想流体服从牛顿定律，所以又称为牛顿流体，流体服从如下简单关系

$$\tau=\eta\cdot\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}r}=\eta\cdot\dot{\gamma} \tag{8-3}$$

式中，η 为黏度，即黏度定义为剪切应力 τ 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 之比，当 $\eta=$常数时，这种流体称为牛顿流体。牛顿流体的黏度不随剪切应力和剪切速率的变化而改变，低分子液体属于这一类。

黏度表征流体流动时流层之间的内摩擦力的大小，这种内摩擦力是由流体内部分子间相互吸引力和分子不规则运动而造成的。一层流体要向前运动，就要克服这层流体与其相邻层的分子间吸引力和分子运动的动力，也就是要克服一定的内摩擦力。流体的黏度越大，说明分子间的吸引力越大，流动时的内摩擦力也越大，因而流动起来也就越困难，也就是说，低分子液体流动时，流速越大，受到的阻力也越大。

(3) 非牛顿流体　凡是不符合牛顿流体公式的流体，统称为非牛顿流体，其中流变行为与时间无关的有：假塑性流体、胀塑性流体和宾汉（Bingham）流体，它们的流动曲线如图 8-1(a)和图 8-1(b)所示。

大多数高分子聚合物流体属于假塑性流体，其黏度随剪切速率的增加而减小，即所谓剪切变稀。对于这种假塑性行为可解释为：从低剪切速率转向高剪切速率时，无规缠结的大分子开始转向分子取向和缠结点减少，从而使黏度降低。

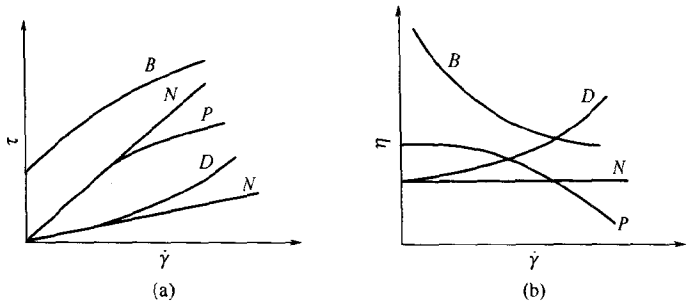


图 8-1　流体的流动曲线

(a) 各种流体的流动曲线；(b) 各种流体的表观黏度与剪切速率的关系

N—牛顿流体；*P*—假塑性流体；*B*—宾汉流体；*D*—胀塑性流体

胀塑性流体和假塑性流体相反，随着剪切速率的增加，黏度升高，即发生剪切变稠，这类流动行为在悬浮液、胶乳和加填体系中常见。

宾汉流体，又称塑性流体，当所受应力小于某一临界应力值 τ_y 时，不发生流动，相当于虎克固体；而当所受应力一旦超过临界应力值 τ_y 时，则像牛顿流体一样流动，这类流动称为塑性流动。外力除去后，因流动而产生的形变不能回复，而作为永久变形保留下来，所以又称为塑性变形。

$$\tau = G \cdot R \quad (\tau < \tau_y) \tag{8-4}$$

$$\tau - \tau_y = \eta_P \cdot \dot{\gamma} \quad (\tau > \tau_y) \tag{8-5}$$

式中，τ_y 为屈服应力；η_P 为塑性黏度；G 为剪切模量。宾汉流体的塑性行为的存在，一般解释为与分子缔合或某种结构的破坏有关。

(4) 触变性　流变性质随时间和剪切速率的变化而变化就是触变性，一个触变性材料通常就是假塑性材料，反之则不然。

用一个旋转式黏度计可以说明触变性行为的最显著的特征。在固定时间下以不同剪切速率测定样品的黏度，得到的结果如图

8-2 所示。从图 8-2 看出，增加剪切速率与减少剪切速率恰好形成一个触变滞后圈，滞后圈的大小依赖于时间。对于触变性，体系的黏度随时间增加而下降，说明流动过程中可能有某种结构产生破坏。

震凝性（即反触变性）其体系的黏度随时间而增加，说明流动过程中可能有某种新结构形成，如图 8-3 所示。

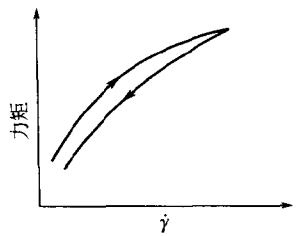


图 8-2　触变性流体的滞后曲线

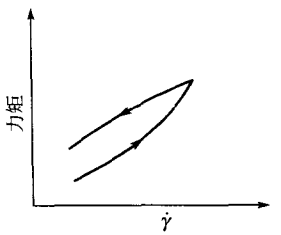


图 8-3　震凝性流体的滞后曲线

触变性主要表现为如下几点。

① 黏度在剪切作用下下降，静止的试样剪切后黏度下降；由低剪切速率变为高剪切速率时黏度下降。

② 剪切后随放置时间变长，黏度升至平衡值，从高剪切变为低剪切时黏度升高。

③ 随剪切速率提高，黏度的下降速率也提高；随剪切速率降低，黏度的恢复速率提高。

④ 按剪切速率扫描循环时产生的滞后圈，预先静止则顺时针，预先高剪切则为逆时针。

⑤ 往往有屈服应力和屈服应变。

一般认为，浓分散悬浮粒子间的聚集、分子缠结和某种结构形成聚集体的相互碰撞而破散，具有这种布朗运动的结构作用时，剪切的破散作用占优的特性就是触变性。反之，具有剪切的结构作用超过布朗运动的破散作用的特性就是反触变性（震

凝性)。

8.2 环氧树脂结构模型-流变性-加工性-性能间的关系

热固性树脂在合成树脂中占有很大比重，因此，有必要对其流变性质进行专门讨论。热固性树脂在成型加工过程中，其流变性质会发生很大改变。例如环氧树脂，它们的初始黏度较小，但是随着反应程度的增加，黏度迅速上升，在凝胶点，黏度和弹性模量在很短的时间内大幅度上升；在凝胶点之后，体系的溶胶逐渐减少，凝胶逐渐增多，黏度增加得如此之快，以至于很快便不能流动了；最后经充分交联达到玻璃态，此时体系的模量高达10^3MPa。

了解这些流变特性的变化对环氧树脂的成型加工工艺是极其重要的。例如，环氧树脂与玻璃纤维复合制品，在浸渍阶段，环氧树脂的黏度多大才能更好地浸透玻璃纤维？在B阶段时，环氧树脂-玻璃纤维预制件中树脂的流动性多大才能使之易于成型？在层压阶段，如何控制温度和压力，树脂流动性多大才能防止树脂不外溢而制品又无不实？固化时间多少才能使最终产品性能最佳？再例如，硅微粉填充环氧树脂作灌封料，硅微粉的填充量，环氧树脂、固化剂、促进剂、偶联剂等的选择，对于加填环氧树脂体系的黏度有多大影响？选择多高的温度进行灌封？

通过了解热固性树脂的流变模型可以回答上述诸多问题。这种模型是建立在分子结构参数基础上的，因此，可以作为测定热固性树脂结构的强有力的分析手段。流变数据可用来鉴别树脂的凝胶点，解释分子量、支化程度和交联密度。

本节的目的是讨论环氧树脂交联体系，如何得到流变数据，怎样分析这些流变数据，建立这些流变数据与分子结构参数的关系，并了解在实际加工中的意义。

8.2.1 结构与流变之间的关系

与热塑性树脂不同，热固性树脂（如环氧树脂）初始黏度很小，当加入固化剂和促进剂时，在一定的温度下，化学反应就开始出现了，随之导致分子的化学交联和树脂固化。因此热固性树脂的流变学任务是不仅要知道热固性树脂的流动黏度，而且要知道在制品形成之前的一系列流动行为。

一般希望，在温度固定条件下，热固性树脂的黏度应尽可能不发生很大改变，这一情况可通过首先考虑热固性树脂本身的性质来了解。热固性树脂通常与填料、固化剂、玻璃纤维复合制成复合材料。为了交联，低分子量树脂至少应有三个活性反应基团（见图 8-4），两个三活性反应基团的单体反应生成一个二聚体，此时具有四个活性反应基团，当生成一个三聚体时，则具有五个活性反应基团，因此，n 聚体具有 $n+2$ 个活性反应基团。在实际反应过程中，情况更为复杂，n 聚体既可以与一个单体反应，又可以与一个任意多聚体反应，其结果是，即使平均分子量很低时，也可以形成一个大分子，体系的黏度从很小增加到很大（见图 8-5）。

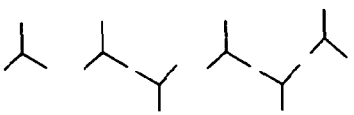


图 8-4 三个活性反应基团的单体反应模式

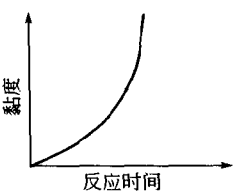


图 8-5 一般的固化反应行为

例如，在前几章里已经讨论过，虽然环氧树脂是一个线性分子，只含有二个环氧基，但是无论是胺、酸酐或其他改性固化剂与环氧树脂反应时，每打开一个环氧基便产生一个羟基，而这个羟基又可与羟基、氨基、羧基等基团反应，从而形成一个交联网络结构。

图 8-6 表明了环氧树脂与固化剂在固化过程中各种性能的变

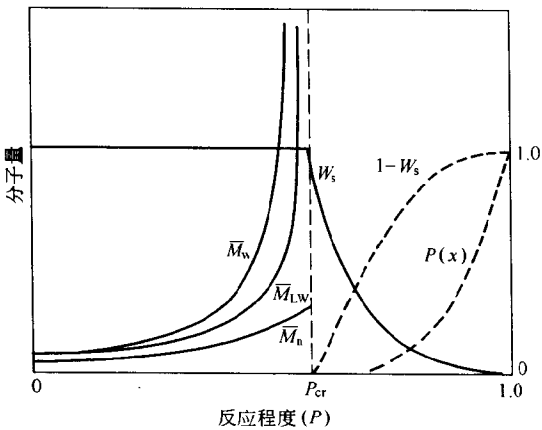


图 8-6　环氧树脂与双官能团固化剂体系分子量、溶胶分数(W_s)、凝胶分数($1-W_s$)和全部反应的官能团 $P(x)$与反应程度(P)间的关系

化。P_{cr}为凝胶点的反应程度，即固化时间，对于不同的固化体系，P_{cr}不同。在刚达到 P_{cr}时，所有的样品都是可溶的，$W_s=1$，重均分子量 M_W 开始时缓慢增加，然后迅速接近凝胶点，数均分子量 M_n 在凝胶点时仍很小，支化分子的分子量 $\overline{M}_{LW}=g\overline{M}_w$（这里 g 为支化因子，参见 8.2.3 部分）。$\overline{M}_{LW}$可通过测定支化因子计算出来，实验发现支化分子的分子量 $\overline{M}_{LW}$的数据与黏度数据相吻合。超过凝胶点之后，样品的可溶部分减少，$W_s<1$，凝胶分数 $(1-W_s)$ 开始增加，$P(x)$代表多官能团参加反应的程度。如果我们得到反应过程的详细信息，就可能使实验数据与理论预测取得很好的一致性。

一般来说，在讨论热固性树脂的流变性质时，主要注意力集中于形成网络结构的过程，而不去注意它的结构。反应过程中流变数据的改变是反应程度的函数，因此，控制流变性质就是控制反应程度。

为了研究热固性树脂的流变性质，首先需要了解反应动力

学。不仅需要知道化学键如何形成的以及形成的速度，而且需要知道聚合物骨架结构，从而使我们通过一定的理论基础把分子结构参数（平均分子量、支化度、凝胶点、交联类型、交联密度）与流变性质联系起来。如果知道反应历程，就能得到反应过程中结构改变的理论模型，图 8-7 概括了建立热固性树脂流变学结构模型的方法。可以将固化反应数据、理论模型和流变测量数据转变成结构-性能模型，这种模型对于研究树脂的发展过程是非常有用的。例如，单体活性反应基团或化学计量率是怎样影响凝胶点的，该模型同时表明加工行为和结构参数是控制网络结构聚合物最终使用性能的关键。

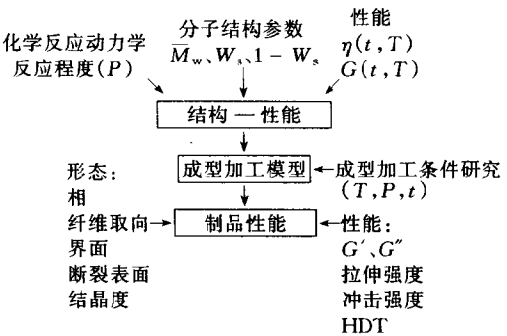


图 8-7　结构-流变性-加工性-制品性能模式图

8.2.2　固化行为的动力学研究

一般来说，在热固化过程中进行动力学参数的直接测量是很困难的。热固性树脂的支化结构和交联结构难以用标准尺寸排除色谱等方法进行溶液表征，由于高温固化和固化速度快而使得问题就更加复杂了。但是，由于大多数热固化反应都是放热反应，所以跟踪固化反应的最简单方法就是跟踪热的产生，通常与这种方法相适应的仪器是示差量热扫描仪（DSC）。

DSC 装置的升温和补偿是通过小型加热元件按分时方式工作的。故装置的热容量小，试样量小，并对试样杯进行夹卷，热

量传递良好，可作基本上没有滞后的快速升降温或恒温试验。在补偿回路的作用下，对所产生的热量变化随时进行补偿，且补偿量只等于转变或反应所需的量，此量不因操作条件而变，因此，做出的曲线分辨率高，基线回复快而稳定。

DSC 测定的是在一定温度程序下，维持试样与参考物温差为零时所需分别供给试样与参考物的热量差，因此纵坐标代表吸热或放热速度，以 mJ/s 表示，而峰的面积则代表转变或反应所需的量时所产生的能量变化。DSC 的指示具有热力学函数的意义，因为它的纵坐标是 mJ/s，由于是在等压下，故对单位质量的试样而言，即等于 dQ/dt，而一般试验大都是在等速升温或降温的条件下进行的，故 dT/dt = 常数，所以

$$\frac{dQ/dt}{dT/dt}=\frac{dQ}{dT}=C_p \tag{8-6}$$

因此，DSC 纵坐标反映的实际上是比热容的变化。根据这一事实，DSC 曲线的正方向所代表的是吸热，反方向所代表的是放热。

根据 Kissinger 公式

$$\frac{d(\ln\Phi/T_m^2)}{d(1/T_m)}=-\frac{E_a}{R} \tag{8-7}$$

又由 Crane 公式

$$\frac{d(\ln\Phi)}{d(1/T_m)}=-\frac{E_a}{nR} \tag{8-8}$$

我们可以求出各固化体系的表观活化能，同时可求出各固化体系的反应级数。按 Kissinger 方法，可以近似地求出动力学方程中的置前因子 A，即：

$$A\approx\frac{\Phi E_a\cdot\exp(E_a/RT_m)}{RT_m} \tag{8-9}$$

由上式可以计算出不同温度下的反应速率常数，即：

$$K=A\cdot\exp\{-E_a/RT\} \tag{8-10}$$

以上式中，Φ 为升温速率；T_m 为 DSC 固化曲线上峰值的反应温度；E_a 为表观反应活化能；R 为气体常数；n 为反应级数；K 为反应速率常数。

这里介绍另外一种方法，化学动态松弛谱。

Gillham 在 20 世纪 70 年代研究的扭辫率分析法（TBA，torsional braid analysis），能在动态松弛谱上跟踪记录下由化学变化所导致的模量与内耗的改变，使松弛谱的范围从物理转变扩展到化学变化区域，为直接跟踪固化反应过程的动态力学行为的研究提供了一种有效的研究方法。

高分子化学反应中的两个重要反应是交联与裂解，这两个反应在松弛谱中都能呈现内耗峰，但在模量变化上则不同：交联反应使高分子的刚性增大，模量增加；裂解则与之相反，使模量降低，这就可以把这两者区别开来。低分子量热固性树脂添加固化剂后的体系，可用等温固化或升温固化的方式来跟踪固化过程，人们常用 DSC 法以升温固化的方式跟踪固化过程。这里我们给出用 TBA 法以等温固化的方式来研究环氧树脂加胺或酸酐体系的固化过程，根据固化温度的不同可分为三种方式，如图 8-8 所示。

（1）$T_{固}<T_{g,凝}$　第一种方式是在温度较低时发生，即当固化温度 $T_{固}$ 低于凝胶化点时的玻璃化温度 $T_{g,凝}$ 时，松弛谱上仅出现一个单一的内耗峰（见图 8-8 中 B 峰），并伴随有刚量的进一步升高。这一方式表示预聚物的分子量随着等温反应时间的增大而增高，在凝胶化之前能从液态一直转变为玻璃态，这时的玻璃化温度为时间的函数 $T_g(t)$，这一方式一直延续到 $T_{固}=T_{g,凝}$ 时，即等温固化温度等于凝胶化点时的玻璃化温度，在这个温度下固化，玻璃化和凝胶化同时发生。

（2）$T_{g,凝}<T_{固}<T_{g,\infty}$　当固化在这一温度范围内进行时，在松弛谱上出现第二个内耗峰（见图 8-8 中 A 峰）。与 A、B 这

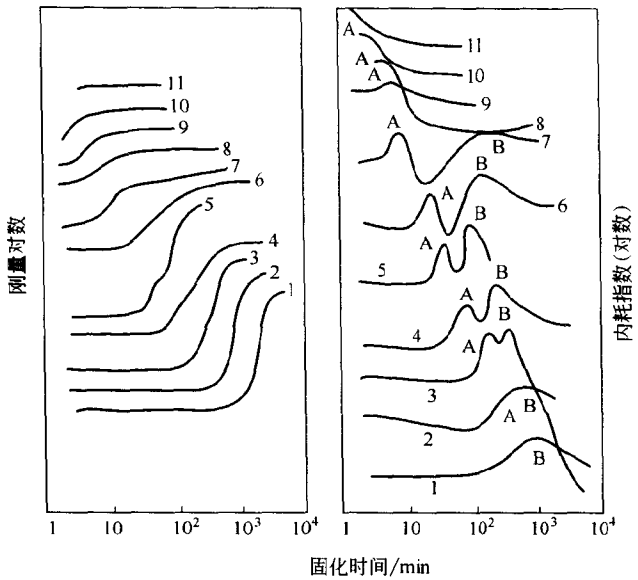


图 8-8　环氧树脂加胺或酸酐的等温固化松弛时间谱(TBA 法)
1—50℃；2—60℃；3—80℃；4—100℃；5—112℃；6—125℃；
7—150℃；8—175℃；9—201℃；10—225℃；11—249℃

两个内耗峰相对应的是刚量曲线的两步升高，A 峰在 B 峰之前出现，表示在这个温度范围内的转变是凝胶化在玻璃化之前进行，这时的玻璃化主要是由于凝胶化后在交联网络中交联密度增加。这样的固化过程，树脂从液态转变为橡胶态，而后再转变为玻璃态，这时的玻璃化温度是凝胶的 T_g，交联网络最高的 T_g 可标称为 $T_{g,\infty}$。

(3) $T_{固} > T_{g,\infty}$　上述玻璃化的后果是，树脂的完全固化必须在高于 $T_{g,\infty}$进行“后固化”，由于不会再发生玻璃化，放在松弛谱上就不再出现 B 峰而仅有 A 峰。

综上所述，对于环氧树脂的固化过程，在等温固化时将依赖

于两个临界转变温度，即 $T_{g,凝}$和 $T_{g,\infty}$以及三种反应方式，后者可使固化温度在低于、介于或高于这两个临界温度时达到。

从松弛时间谱中所得的凝胶化点、模量、玻璃化温度等可作为交联反应动力学的参数。从凝胶点的时间为 t_0 时的参考状态出发，当令 P 为在时间（$t-t_0$）时的反应程度，k 为“n”级反应的总反应速率常数时，则动力学方程为：

$$\frac{1}{(1-P)^{n-1}}=X_0^{n-1}(n-1)k(t-t_0)+1 \qquad (8\text{-}11)$$

以$\frac{1}{(1-P)^{n-1}}$对$(t-t_0)$作图可得 k，以 $\lg K$ 对 $1/T$ 作图，可得总活化能 ΔE。

另外，傅里叶转变红外光谱法也是研究固化行为的有效方法。

8.2.3 热固性树脂的流变模型

对于热固性树脂的固化过程来说，黏度的迅速上升是鉴别其凝胶点的最普通的方法，也是最重要的流变参数之一，通常在凝胶点时，其黏度高达 $10^4\sim10^5$Pa·s。在凝胶点之前，我们可以把测定的黏弹性质（η_0）与分子参数（$\overline{M}_w$）联系起来。

对于线型分子

$$\eta_0=K\overline{M}_w^{\alpha} \qquad (8\text{-}12)$$

式中，K 为常数，与温度和分子结构有关。在 $\overline{M}_w<M_c$ 时，$\alpha=3.4$，这里 M_c 为临界分子量。

对于支化分子

$$\eta_0=K\overline{M}_{LW}^{\alpha} \qquad (8\text{-}13)$$

式中，$\overline{M}_{LW}$为最长链的重均分子量，研究表明：

$$\overline{M}_{LW}^{\alpha}=g\cdot\overline{M}_w \qquad (8\text{-}14)$$

式中，$0<g\leqslant1$，g 为支化因子，$g\cdot\overline{M}_w=2\times10^5$；在临界 $\overline{M}_{LW}$以下，线型分子的黏度大于支化分子的黏度；在临界 $\overline{M}_{LW}$

以上，支化分子的黏度大于线型分子的黏度，如图 8-9 所示，这应归因于链缠结的贡献。

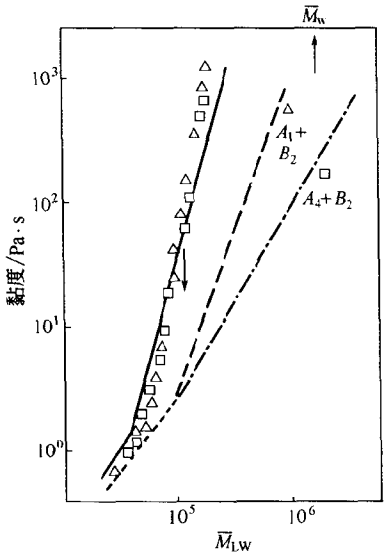


图 8-9　零切黏度与最长链的重均分子量的关系

因为在凝胶点之前，最初形成的高度支化结构大分子的分子量仍很低，所以可以认为热固性树脂的黏度在凝胶点之前对剪切速率不敏感。White 和 Roller 在研究环氧体系的固化反应时发现，以对数黏度对反应时间作图为一直线关系（见图 8-10），从而指出：

$$\eta(t,T)=K\mathrm{e}^{\frac{E_\eta}{RT_e}K(T)t} \quad (8\text{-}15)$$

式中，$K(T)=A\exp\{E_a/RT\}$为一级速率常数；E_η 为流

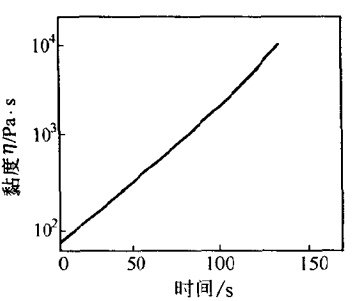


图 8-10　黏度与反应时间的关系

动活化能；E_a 为反应活化能；R 为气体常数；T 为绝对温度。

这个模型能够成功地预言热固性树脂固化过程中的黏度随反应时间和反应温度变化的规律，显然它是经验式，没有考虑动力学和结构参数的影响。如果采用 $\eta(t,T)/\eta(0,T)$ 对反应时间作图，这时便可消除温度因素的影响。

在凝胶点之后，可用橡胶弹性理论成功地预言模量。

对于实际交联网络

$$G=(V-h\mu)RT+G_N^0\cdot T_e \tag{8-16}$$

式中，G_N^0 为橡胶平台模量；T_e 为链缠结浓度；h 为经验常数，取值在 0 和 1 之间。故 G 正比于 G_N^0 和 T_e。实际交联网络往往存在缺陷，例如，链端链或交联发生在短链上形成分子内环，均不能随应力而使模量降低；另外，网络链间的缠结又使模量增加。故式（8-16）是在考虑了以上两种因素基础上而得到的结果。随着反应深度的进行，交联密度增加，橡胶平台模量增加，对于环氧固化体系，当固化反应完成时，$T_e=1$，环氧树脂固化物的弹性模量达到最大值，这时的橡胶弹性模量就是固化物的弹性模量。

8.3 流变学在环氧树脂中的应用

流变学为解决实际生产工艺问题提供了一种优良方法，它是联系材料、生产和产品最终性能间的有效桥梁。在热固性树脂中，组成的任何微小变化都会影响固化行为，从而改变最终产品的性能，如图 8-11 所示。

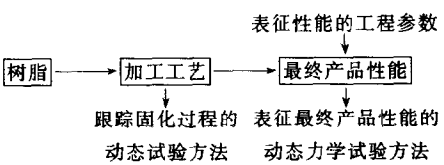


图 8-11 加工工艺与制品性能模式图

流变学提供了从低黏度流体到固体跟踪固化反应的方法，而动态力学试验则在宽广的温度范围内表征材料的模量和阻尼行为，给出了玻璃化温度、tanδ 峰、α 和 β 转变过程的数据，并与冲击强度和蠕变性能等数据联系起来。

8.3.1 固化行为与加工工艺性

图 8-12 表明在一个典型的固化实验中，黏度与实验温度和反应时间的关系。在实验开始时，树脂的黏度递减，随着温度和反应时间的增加，固化开始，黏度增加，当达到凝胶点时，黏度迅速增加，这种黏度-温度-时间曲线的形状依赖于反应体系的组成，例如，树脂的类型、填料、固化剂、促进剂和纤维等。

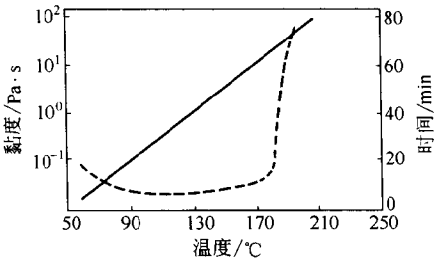


图 8-12 典型的热固性树脂的预固化曲线

与此类似可以得到在固定温度下的黏度时间曲线（见图 8-5）。图 8-13 为 B 阶段环氧树脂等温固化曲线，可以看出，在整个 B 阶段固化过程中，体系的黏度是反应时间（动力学方程）和温度

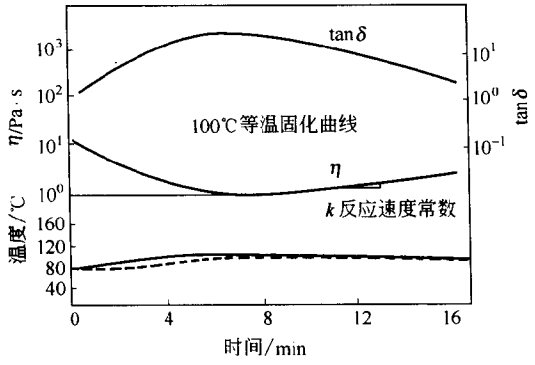


图 8-13 B 阶段环氧树脂的等温固化曲线

(Arrhenius 方程) 的一个连续函数，即

$$\eta(t)=\eta_{t0}\exp\{K(T)t\} \tag{8-17}$$

$$\eta(T)=\eta_{T\infty}\exp\{E_\eta/RT\} \tag{8-18}$$

其中

$$K(T)=K(T\infty)\exp\{E_a/RT\} \tag{8-19}$$

组合式(8-17)、式(8-18)、式(8-19)得：

$$\eta(t,T)=K\exp\{E_\eta/RT\}\exp\{K(T)t\} \tag{8-20}$$

如果在固定温度下进行等温固化，那么我们就可以研究固化过程中的动力学反应。对于等温固化，对式 (8-20) 取对数得：

$$\ln\eta(t,T)=\ln\eta_{T\infty}+\frac{E_\eta}{RT}+t\cdot k(T\infty)\exp\left\{\frac{E_a}{RT}\right\} \tag{8-21}$$

若以 $\ln\eta(t,T)$对 t 作图为一直线 (见图 8-10)。从图 8-10 中可看出，等温固化过程中黏度的时间依赖性。$\ln K+E_\eta/RT$ 为曲线截距，$K(T\infty)\exp\{E_a/RT\}$为曲线的斜率，E_η 和 E_a 可以从一系列不同温度的等温固化实验中得到。

对于热固性树脂的注塑成型来说，掌握体系的流变性质随时间发生改变的规律是相当重要的，图 8-14 说明了在反应型注塑模塑周期流变性质的改变。图中黏度时间曲线表明要想得到良好的混合和低压填充，体系的初始黏度应尽可能小，必须在凝胶点之前而黏度又不大的某一时间 (t_f) 完成填充。图中的模量曲线

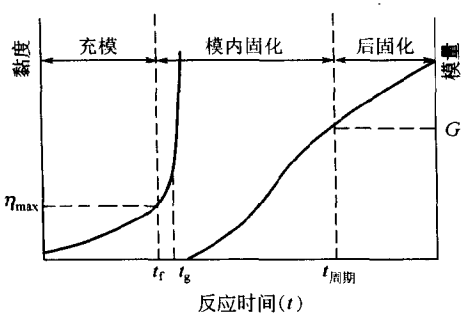


图 8-14　在反应型注塑模塑过程中流变性质的变化

给出了模内固化（$t_{周期}$）的最佳时间。

图 8-15 表明了石墨-环氧树脂体系固化过程中动态黏度的变化规律。当温度升高时，树脂的黏度减小，随着反应时间的增加，体系的黏度增加，2.5h 之后，再次增加温度（此时已超过玻璃化温度），进入层压阶段。图中同时标出了环氧-石墨体系 B 阶段所对应的反应时间，这为环氧体系 B 阶段提供了可靠的加工工艺参数。

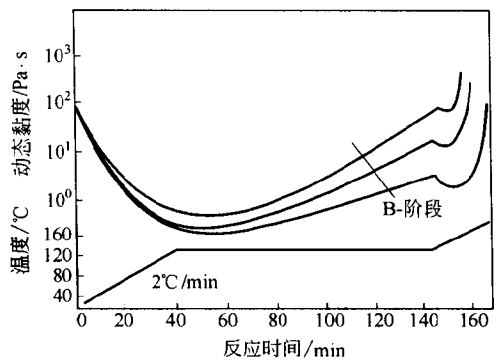


图 8-15 石墨-环氧树脂体系固化过程中的动态黏度变化

8.3.2 玻璃纤维/环氧层压制品加工过程中的流变性质

在玻璃纤维/环氧层压制品加工过程中其流变性质往往发生很大改变，并且直接影响层压制品的最终力学性质。在一个典型的加工过程中，一般升温速度为 2～5℃/min，当温度达到某一温度（如 120℃）时进行保温，树脂由 B 阶段开始进行交联反应，保温一定时间后，此时施以一定压力，然后进一步升高温度至树脂固化完全，这样一个加工周期中的流变性质的变化如图 8-16 所示。

在这样一个加工过程中，树脂的黏度变化是很重要的，直接影响加工工艺性和制品性能。图 8-16 表明，在太低的保温温度下进行固化时，曲线出现第一个极小值，黏度大，树脂不能充分

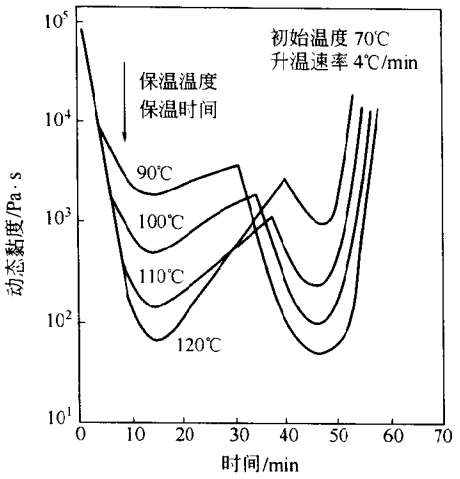


图 8-16　不同固化周期的黏度谱

发展。固化速度随着时间的增加仍很慢，当施加压力时，再次升高温度使黏度出现第二个极小值，由于此时的黏度太小，施加的压力使树脂外溢相当严重，这时制品的树脂含量少，制品容易产生分层。如果层压时，在太高的保温温度下进行固化时，曲线黏度的第一个极小值小，施压时同样造成树脂外溢，仍然不能保证制品的性能。因此，保温温度、保温时间和施加压力的选择应以树脂不外溢，又有压实制品，得到最佳力学性能的制品为准则。显然，层压过程中流变性质的严格控制是选择最佳的加工工艺参数的理论依据。

(1) 固化温度的影响　用动态实验方法可以研究固化温度对产品性能的影响。当固化温度增加时，产品的 T_g 移向高温，固化温度过高，虽然 T_g 高，但由于树脂的迁移而使产品质量变坏。固化温度低，最终产品的 T_g 低，力学性能差。因此应综合各种因素进行考虑来选择实际的工艺条件才能得到最佳性能的产品。

（2）固化速率的影响　对于玻璃纤维环氧层压体系，在保温之后，再次升温的加热速率对流变行为和最终产品质量的影响曾作过许多研究。一般来说，在固化过程中温度变化和体系的黏度变化如图8-17所示。增加加热速率，黏度的第二个极小值减小，交联时间缩短，由于传热不均匀，导致交联密度小，产品的玻璃化温度 T_g 减小；与此相反，慢的加热速率使得传热均匀，因而交联密度大，玻璃化温度 T_g 高。

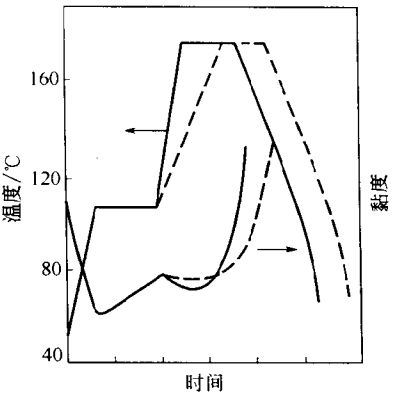


图 8-17　不同固化周期的温度-黏度-时间谱

（3）不同固化剂的影响　胺、酸、酸酐固化剂的种类和含量的选择对于控制固化过程中黏度的变化以及最终产品的质量是极其重要的。图8-18表明了不同固化剂种类对作为印刷电路板的

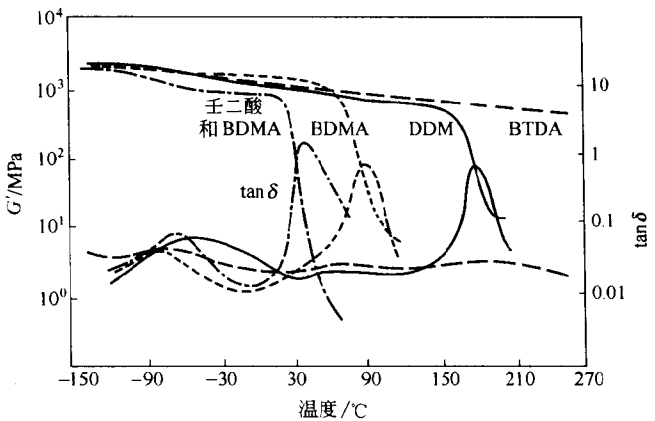


图 8-18　不同固化剂对环氧固化物动态力学行为的影响

环氧固化物动态力学行为的影响。同样的环氧树脂，用不同的固化剂固化，其固化物的玻璃化温度 T_g 可在一个宽广的范围内变化，可见固化剂不仅可以改变固化物的结构，还可以改变最终产品的性能。

8.4 环氧树脂加填体系的流变性质

环氧树脂在固化过程中常常伴随有一定程度的体积收缩，这种体积收缩使环氧树脂作为灌封料而造成应力开裂，从而使灌封件成为废品。为了改善环氧树脂的体积收缩，减少应力开裂，通常的办法是将大量的填料加入到环氧树脂中。这种环氧加填体系属于一种浓分散体系，即包含多相微小区域的体系，填料的存在对环氧树脂的流变行为产生显著的影响，这里有必要进行详细讨论。

8.4.1 影响浓分散体系流变性质的因素

影响浓分散体系流变性质的因素主要是物理和化学因素。

(1) 物理因素

① 分散介质和粒子间的流体力学相互作用，颗粒对浓分散体系的流线产生干扰引起流线畸变。例如，纤维状填料对流线的干扰就比球状填料的干扰大。

② 粒子群间保留液体，高切变速率下结构破坏，从而引起流线的改变。

③ 粒子间的机械接触，带来空间效应和颗粒摩擦运动。

④ 粒子界面膜的流动。

总之，流体力学相互作用有各种形式，单个粒子流线畸变，若干个粒子相互作用引起流线畸变，从而引起流变性质的改变。若只有流体力学相互作用，流体还是牛顿型的，而实际上还有机械作用和化学作用，这些作用往往带来非牛顿性。

(2) 化学因素

① 由双电层引起的静电作用，大多为斥力，也有引力。

② 范德华力，即吸引力，这是使填料粒子不易分散的主要原因。

③ 空间作用，粒子表面被流体分子所覆盖，其覆盖程度和介质的性质决定着其流变性质。

④ 介质层，一个粒子或若干个粒子被介质所包围，粒子群表面形成介质层。

⑤ 流体分子在颗粒表面的吸附取决于两者之间的相互作用，这包括：形成氢键、静电作用、化学键。填料的偶联剂处理就在于改善了填料的内聚力，使之更容易被流体分子所吸附，从而达到良好的分散。

总之，影响浓分散体系流变行为的物理化学因素概括起来为：流体力学相互作用、粒子间的相互吸引力和粒子间摩擦作用。这三种作用力与许多因素有关，如粒子的尺寸和形状、粒子的机械性质、液体的黏度以及粒子与液体间的物理化学作用等。这些因素之间以错综复杂的关系对每种作用力产生影响。一般来说，在低或中等固相浓度时，流体力学作用力占重要地位，中等浓度到高浓度时，粒子间接触引起的摩擦力变得重要起来，固相浓度很高时，粒子间接触作用占主导地位。

8.4.2 刚性填料体系的牛顿性

(1) 浓分散体系相对黏度与固相浓度的关系　关于浓分散体系的相对黏度 η_r 与固相浓度 Φ_2 的方程式很多，归纳起来有两类。①方程式中不出现与切变速率有关的参数。由于在低固相浓度，且粒子间的吸引力小的场合，悬浮液呈牛顿性，故相对黏度与固相浓度有关，与切变速率无关。显然，将零切黏度或低切变速率下的相对黏度与固相浓度相关联，当然方程式中也就不会出现与切变速率有关的参数。②方程式考虑相对黏度与切变速率的关系，即考虑其非牛顿性。

建立这些方程式的方法有两种：一是从微观角度，即浓分散体系各组分的性质以及它们之间的相互作用通过理论分析建立起来的方程；由于浓分散体系的复杂性，至今尚难得到可在大范围内应用的方程。二是从浓分散体系的宏观流动行为（即通过实验观察浓分散体系的流变特征）出发，提出包括几个参数的流变模型，再由实验来确定这些参数，这种方程虽属经验型的，但比前者更具实用性。

若粒子间没有吸引力，并且固相浓度低时，固液间流体力学相互作用占主导地位，如果连续相是牛顿性的，则浓分散体系也是牛顿性的，黏度随固相浓度线性增加；但在中等固相浓度时，黏度与固相浓度的关系就变成非线性了；当固相浓度进一步从中等浓度变到高浓度时，黏度增加迅速，浓分散体系呈现非牛顿性。当粒子间有吸引力时，且连续相是非牛顿性的，情况就更复杂了。本节主要讨论刚性填料浓分散体系的牛顿性，由于环氧树脂加填体系都是在低剪切速率下进行的，所以本节不讨论剪切速率的依赖性问题。

Einstein 首先推算了填料对牛顿流体黏度的影响，提出了如下简单方程：

$$\eta_r = \eta / \eta_1 = (1 + K_E \Phi_2) \tag{8-22}$$

式中，η 为混合物的黏度；η_1 为流体的黏度；η_r 为相对黏度；Φ_2 为填料的体积分散；K_E 为 Einstein 系数。对于部分液体被固定在聚集体内，所以 K_E 就会增大。虽然 Einstein 方程仅适用于固相浓度很低的情况，但它却十分简单。

对于中等固相浓度以下的球状颗粒浓分散体系的黏度，最为令人满意的也是最常用的方程是 Mooney 方程：

$$\ln \eta_r = \frac{K_E \Phi_2}{1 - \Phi_2 / \Phi_m} \tag{8-23}$$

式中，Φ_m 为最大堆砌体积分数，即使得流体不再流动时的

Φ_2 的值。当 $\Phi_2=\Phi_m$ 时便形成了一种具有屈服点的刚性糊。显然 Φ_m 是粒子形状的函数，对于等径球体系，Φ_m 的上限是 0.74，这相当于最紧密堆砌的情况；粒径不均一时，Φ_m 值便会增大，因为小粒子可以进入大粒子堆砌所形成的空隙中；当粒径具有无穷多分散粒径分布时，则 $\Phi_m=1$；对于棒状体系，当棒状颗粒长径比增加时，Φ_m 减少。

特别强调指出，Φ_m 反映了粒子的聚集状态（或内聚力）。它直接反映了粒子所带电荷以及粒子的表面化学行为，而这两者都影响粒子的聚集状态，以及聚集体的微结构和抗破坏能力。聚集体的微结构可呈链状的，也可呈球状的。对于后者，聚集体内可带有许多不能运动的液体，即所谓沉淀液，使体系黏度增大。即使 Φ_m 是常数，由于 Φ_2/Φ_m 增大，使相对黏度 η_r 增大。如图 8-19 所示。

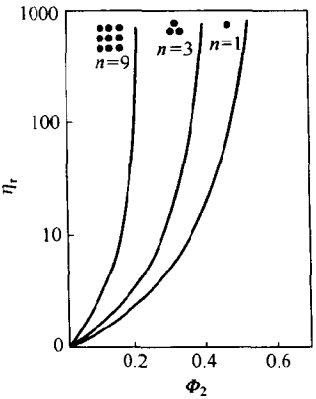


图 8-19　球状颗粒的聚集作用对 Mooney 方程中相对黏度的影响（n 为聚集体内的粒子数）

Krieger-Dougherty 方程被认为是非常成功的方程之一，它特别适用于 Φ_2 接近于 Φ_m 的情况，K-D 方程为：

$$\eta_r=\frac{1}{(1-\Phi_2/\Phi_m)^{K_E\Phi_m}} \tag{8-24}$$

Cnoong 提出了一个适用范围更广的方程，即：

$$\eta_r=\left(1+0.75\frac{\Phi_2/\Phi_m}{1-\Phi_2/\Phi_m}\right)^2 \tag{8-25}$$

Cnoong 方程不仅对低黏度、高浓度、单分散、双分散以及其他粒径分布的体系均适用，也适用于固体粒子分散于有交联的

和无定型的黏弹性材料中所形成的浓分散体系。关于浓分散体系悬浮液的相对黏度与固相体积分数的方程还有很多，这里不一一介绍。

(2) 粒子尺寸及其粒子尺寸分布对浓分散体系的黏度的影响

如果粒子充分分散，则粒子大小对体系的黏度不应有影响。若存在吸附层，则在小粒子上占的比例大，即有效体积分数加大，体系的黏度增加。当粒子较小时（在微米以下），布朗运动相当重要，黏度往往变大，并且出现非牛顿性；当粒子尺寸较大时，这时应考虑实验的可行性，如界面、惯性、稳定性和均一性。

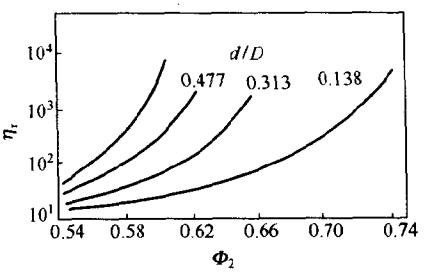


图 8-20 浓分散体系相对黏度与固相体积分数和粒径分布的关系（小粒子占固相体积的 25%）

研究结果表明，双分散体系的最大堆砌体积分数 Φ_m 比单分散体系高很多，而且小粒子与大粒子直径比 d/D 越小，Φ_m 值越大，如图 8-20 所示。也就是说，在相同的 Φ_2 下，双分散体系的黏度比单分散体系（等径粒子）的黏度要小得多，这在工程上非常有实用价值。这是因为大小不同的粒子组成的混合物比等粒径的粒子堆砌更为紧密，小粒子在大粒子之间起着滚珠轴承的作用，从而降低了体系的黏度。但当小粒子与大粒子的直径比小于十分之一时，小粒子的这种作用逐渐减小，仅能作为大粒子间的流体而已。在 Φ_2 不变的情况下，小粒子的体积占固相体积的 25%～40%时，能获得最小的相对黏度，如图 8-21 所示。

8.4.3 填料对环氧树脂流变性质的影响

很多应用需要在环氧树脂中加入一些粉状的无机填料。这些

填料的加入可以降低其价格，促使其硬度增加，在放热的固化反应中作为一个热渗入物，减少在固化中的收缩率，并改善其他工艺及性能参数。关于无机填料加入环氧树脂中的作用，无机填料的种类以及无机填料对环氧树脂各项性能的影响在第 5 章中已经作了详细介绍。这里只介绍填料对环氧树脂体系的流变性质的影响。

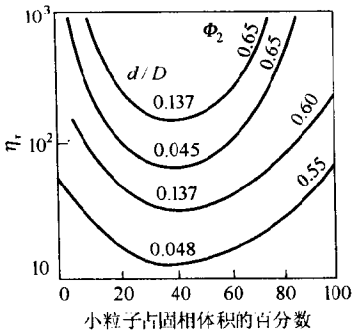


图 8-21　不同粒径分布和不同 Φ_2 的相对黏度 η_r

图 8-22 为各种填料对环氧树脂加填体系黏度的影响，从图中可见，有些填料增黏特别显著，而另一些填料增黏不显著。一

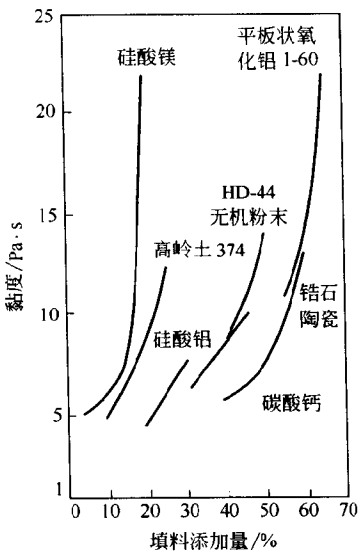


图 8-22　不同填料及用量对环氧树脂黏度的影响

般认为，填料对环氧树脂增黏的效果主要与填料表面的物理化学结构有关，也与填料粒子的大小和形状有关。通常来说，填料的加入，环氧树脂从均一体系变成了非均一体系，随着填料用量的增加，环氧树脂加填体系的黏度亦随之增加。为了改善填料的表面性质，增加填加量，改善环氧树脂固化物的性能，常常用硅烷偶联剂和钛酯系偶联剂对填料进行表面处理，处理效果因偶联剂的种类不同而不同。例如用钛系偶联剂处理氢氧化铝，使填料分散性得到改善，增黏倾向明显减小，而用硅烷偶联剂处理则得不到这种效果（见图 8-23）。

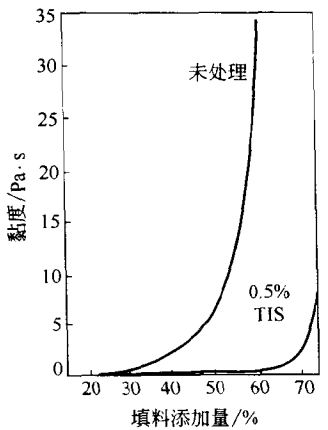


图 8-23　钛系偶联剂处理填料对黏度的影响

偶联剂：二丙基三异硬脂酸钛酸酯；
填料：氢氧化铝；分散剂：矿物油

下篇　环氧树脂应用

第 9 章　环氧树脂胶黏剂

环氧树脂具有粘接、防腐蚀、成型性和热稳定性等性能，在机械、热、电气和耐化学药品性方面的性能非常优越。由于有这些机能和性能，它可以作为涂料、胶黏剂和成型材料，并在电气、电子、光学机械、工程技术、土木建筑及文体用品制造等领域中得到了广泛的应用。现将几种应用形式列于表 9-1 中。从表 9-1 可见，环氧树脂的应用领域十分广泛，以直接或间接使用形式几乎遍及所有工业领域。为了使读者充分了解环氧树脂及应用和掌握如何使用环氧树脂，本章将分别对环氧树脂涂料、环氧树脂胶黏剂、环氧树脂成型材料、纤维增强塑料及复合材料进行详细介绍。

表 9-1　环氧树脂的各种用途

应用形式	应用领域	使　用　内　容
涂料	汽　车	车身底漆，部件涂装
	容　器	食品罐内外涂装，圆桶罐内衬里
	工厂设备	车间防腐涂装，钢管内外防腐涂装，贮罐内涂装，石油槽内涂装
	土木建筑	桥梁防腐涂装，铁架涂装，铁筋防腐涂装，金属房根涂装，水泥贮水槽内衬，地基衬涂
	船　舶	货仓内涂料，海上容器，钢铁部位防腐涂料
	其　他	家用电器涂装，钢制家具涂装，电线被覆瓷漆涂装

续表

应用形式	应用领域	使 用 内 容
胶黏剂	飞 机	机体粘接，蜂窝夹层板(制造前翼、后翼、机身及门)的芯材与面板粘接，喷气机燃料罐的 FRP 板的粘接，直升机的螺旋桨裂纹修补
	汽 车	FRP 车身/金属框架，密封橡胶填充物，挡风橡胶条车身，室灯透镜/框架，室灯/菲涅耳透镜、塑料部件的粘接组装(汽化器浮标、槽阀、浮标盖等)
	光学机械	树脂黏合取景器的棱镜/五金类，反射镜或光框组装多层滤色镜的组装，金属部件组装
	电子、电气	印刷线路基板、绝缘体片、扬声器等的固定，电视安全玻璃的固定，传递模塑部分、铁芯线圈的粘接，对于电流表或电压表的检流计线圈与磁链的组装
	铁道车辆	夹层板制造，不能熔接的金属间粘合，玻璃的固定，金属内衬装饰板/增强材料粘接，钢壁/铝壁粘接，金属备件/车体(船体)粘接
	土木建筑	护岸护堤等的水泥块固定，新旧水泥连接，道路边石、混凝土管、隧道内照明设备、计时器、插入物等粘接瓷砖粘接，玻璃粘接
FRP	飞 机	主翼、尾门、地板蜂窝夹层板的面材，直升机旋转翼片，飞行架材，发动机盖
	重电器	印刷电路板，重电机用嵌衬、滑环、整流子夹具棒，高压开关或避雷器部件
	体育用品	球拍，液球手柄，钓竿，竹刀
成型材料	电 器	电子设备元件封装，配电盘，跨接插座，切换接点盘接线柱，油中绝缘子，水冷轴衬，变压器汇流排的绝缘包封 绝缘子，绝缘管，切换器，开闭器
	工 具	板金成型工具，塑料成型工具，铸造用工具，模型原型及其辅助工具

环氧树脂具有优良的粘拉性和各种均衡的物理性质，作为胶黏剂从尖端技术到家庭方面都有广泛的应用。环氧树脂胶黏剂的性能主要取决于环氧树脂、固化剂、填料以及其他各种填加剂的种类和用量。另外，也常常与其组成的配合技术有关。因为环氧树脂的用途众多，所以对环氧树脂性能的要求也是多方面的，如表 9-2 所示。

表 9-2 环氧树脂胶黏剂的用途

领域	被粘物	要求特性	主要用途
土木、建筑	混凝土、木、金属、玻璃、塑料	低黏度、润湿(水中)固化性、低温固化性	混凝土修补(浇铸、密封)、外壁瓷瓦粘接、嵌板粘接、底材粘接、钢筋混凝土管粘接、胶合板粘接
电气、电子	金属、陶瓷、玻璃、塑料、层压板	电气特性、耐湿性、耐热冲击性、耐腐蚀性、耐热性	电子元器件、IC 元件、管芯粘接、液晶显示器、扬声器磁头、电池外壳、小型变压器抛物面天线
宇航、飞机	金属、塑料、增强材料(FRP)	耐湿性、防锈性、油面粘接、耐久性、耐宇宙环境性	金属间粘接(如铝合金等)、蜂窝结构骨架与金属粘接嵌板粘接(外嵌、内装、隔板等)
汽车、车辆	金属、塑料、增强材料(FRP)	耐湿性、防锈性、油面粘接、耐久性(即耐疲劳性)	车身的粘接(卷边的密封与粘接)、钢板增强粘接、FRP 接合粘接
运动器材	金属、木、玻璃、塑料与 FRP	耐疲劳性、耐冲击性	滑雪板、弓箭、高尔夫球棒、网球球拍
其他	金属、玻璃	低毒性	文化艺术品修补,家用,工作用

环氧树脂胶黏剂同其他类型胶黏剂比较，具有以下优点：①适应性强，应用范围广泛；②不含挥发性溶剂；③低压粘接（接触压即可）；④固化收缩小；⑤固化物蠕变小，抗疲劳性好；⑥耐腐蚀、耐湿性、耐化学药品以及电气绝缘性优良。环氧树脂胶黏剂也存在一些不足之处：①对结晶性或极性小的聚合物（如聚烯烃、有机硅、氟化物、丙烯酸塑料、聚氯乙烯等）粘接力差；②抗剥离、抗开裂性、抗冲击性和韧性不良。但是这些缺点是可以克服的。对缺点①可以通过打底（对被粘物进行表面处理）解决，对缺点②可以采用改性环氧树脂使性能得到改善。通常采用双组分包装以提供使用（主剂和固化剂），对于使用自动粘接机生产的应用多采用单组分胶黏剂。胶黏剂用的环氧树脂广泛采用双酚 A 型树脂；有耐热要求或其他特殊用途的，也可采用耐热性

表 9-3　按固化剂分类的环氧树脂胶黏剂

分类名称	固化条件	固化剂	特征		用途
			优点	缺点	
脂肪族多元胺（常温固化型）	常温，40℃，16h；100℃，2h	脂肪族多元胺（DETA、TETA、TEPA）、胺的加成物、螺环二胺改性物（B-001，C-002 等）	常温固化、速固化、万能粘接性、硬质	吸湿性大、毒性大、适用期短、低温下性脆	金属、塑料、玻璃、陶瓷、木材等同种或异种相互粘接
脂肪族多元胺（中温固化型）	40℃，16h；100℃，2h；150℃，30min	脂肪族多元胺（DBAPA、DEAPA、K16B）、脂环族多元胺（B-AEP）	中温固化（40～100℃）、慢固化性、万能粘接性、硬质	吸湿性大、毒性大，固化时间长、性脆	金属、塑料、玻璃、陶瓷、木材等同种或异种相互粘接
聚酰胺类	20℃，(3～5)d；60℃，1h；100℃，30min；150℃，10min	Versamid 115（胺值 220）、125（胺值 300）、140（胺值 375）等	常温固化性、潮湿面固化性、吸湿性低、低毒性、适用期长、万能粘接性、柔软性可自由调节（用量增加、柔软性提高）、称量误差对粘接力影响小	聚酰胺用量增加，耐水性、耐热性、耐化学药品性降低，长时间（数周以上）高温（85℃以上）暴露下有发脆倾向	一般工业用，电缆接头用，家庭用
酸酐类	100℃，3h＋150℃，3h	液体（DDSA、MNA）、固体（PA、HHPA、MA、PMDA、TMA、HET）	高的耐热性（特别是 PMDA 体系，HDT 为 253℃）	高温下固化时间长	适于耐热性粘接

续表

分类名称	固化条件	固化剂	特征		用途
			优点	缺点	
酚醛树脂类	163℃,1h; 107℃,2h	甲酚型酚醛树脂	广泛的温度范围(-253~260℃)内保持稳定的粘接力、价廉	固化中有挥发物产生(需加压)、弯曲强度低、剥离强度低	表面材料与蜂窝芯材粘接
芳香胺类	80℃,3h+ 180℃,3h	液体(ユピキユアZ,HY-947)、固体(MPDA、DDM、DDS)	优良的耐性(200℃)、优良的耐水性、耐化学药品性、耐溶剂性、电气特性	固化温度高(200℃以上)、收缩率大、弯曲强度差、抗冲击性不良、粘接力低、对冷热循环敏感	适于耐热粘接
硅酮类	177℃,1h		优越的耐热性、优越的耐热老化性	适用期短、价格昂贵	耐热粘接
多元硫醇类	(10~30)℃, (8~24)h; 0℃,20h; 65℃,20min	PS チオコール LP-3、-33、-8 胺(速)DMP-30、-10、TEPA、TETA、K·61B、MPDA(慢)	可根据胺的种类调节固化速度、优良的柔软性、耐冲击性、剥离强度高、优良的耐水、耐候性、耐化学药品性	固化前有恶臭味、聚硫用量增加,耐水、耐热、耐化学药品性下降	热膨胀系数差异大的异质材料(玻璃、金属与塑料)间的粘接,土木建筑结构件用
尼龙类	177℃,6min; 204℃,20min; 24℃,8h (常温固化型)	醇溶性尼龙66等	优越的低温物性、剥离强度高	耐热性低(-253~82℃)、价格贵	某些结构粘接、FRP表面与蜂窝芯材粘接

优良的环氧树脂品种和特种环氧树脂。

胶黏剂的供应形态基本上是液态胶种，单组分胶黏剂根据用途和使用方式的不同，也可供应固态（主要是粉末状）、带状或膜状（主要是预聚物）。

按使用形式可分为双组分型胶黏剂和单组分胶黏剂。

(1) 双组分型胶黏剂

① 通用双组分型

通用双组分胶黏剂多采用 DGEBA 树脂，同多种固化剂配合，因此，胶黏剂的名称取自参与配合的固化剂的名称。表 9-3 概括了各种胶黏剂的固化条件、特点及用途。环氧树脂胶黏剂按固化剂种类可分为常温、中温、高温和超高温固化型。显然，固化温度提高，其胶黏剂的耐热温度也随之提高。

使用双组分胶黏剂时应注意以下两点：a. 按规定的比例将两组分均匀混合；b. 注意配好的胶黏剂的适用期（混合后黏度上升到不能使用的时间）。混合比例不同，其胶黏剂的粘接强度也不同，一般固化剂过量时，粘接强度下降的程度比固化剂不足时大。双组分胶黏剂混合的同时反应即开始，随着时间的延长，胶黏剂的黏度增大，然后达到不能使用的程度。因此要充分注意使用期，必须在使用期内用完。

DGEBA 树脂类胶黏剂的耐热性与配合的固化剂种类关系极大。图 9-1 列出了不同固化剂的双组分胶黏剂的耐热性，并与其他胶黏剂相比较。

② 耐热性双组分型

DGEBA 树脂体系的双组分胶黏剂根据所采用的固化剂种类可以在 200～300℃ 高温下使用（固化剂用酚醛树脂、硅酮等）。如果环氧树脂从双官能度更换成相应的多官能度类型也可以得到耐高温的胶黏剂，例如四缩水甘油基四苯基乙烷（TGTPE）、四缩水甘油基二氨基二苯基甲烷（TGDDM）及甲酚线型酚醛树脂

的多缩水甘油醚（ECN）等。然而多官能度环氧树脂的耐热性能也与所使用的固化剂的种类有关，这一点与通用型双组分胶黏剂中用 DGEBA 树脂的情况是一样的。

耐热性	胶黏体系	耐热性	胶黏体系
538℃	PBI（聚苯并咪唑，短时间）	204℃	环氧树脂/酸酐 丁腈橡胶/酚醛树脂
482℃	PI（聚酰亚胺，短时间）		
427℃	PBI（长时间）	149℃	环氧树脂/芳香二胺 乙烯基/酚醛树脂
371℃	PI（长时间）		环氧树脂/聚酰胺，酚醛树脂/氯丁橡胶
316℃	硅酮，改性硅酮	82℃	环氧树脂/尼龙，环氧树脂/脂肪胺
260℃	环氧树脂/酚醛树脂 环氧树脂/线型酚醛		

图 9-1　各种胶黏剂的耐热性

（2）单组分环氧树脂胶黏剂

双组分环氧树脂胶黏剂在使用前，一直将环氧树脂和固化剂分别包装和贮存。从生产和使用角度看，双组分胶黏剂有不少缺点。其一增加了包装的麻烦；其二双组分胶黏剂使用时，混合比例的准确性和混合的均一性将影响粘接强度；其三在树脂和固化剂混合后便只有很短的使用寿命。胶黏剂中固化剂种类不同其使用期不同，如脂肪胺类为数十分钟，叔胺或芳香胺类为几小时，酸酐类为一天至数天，不能长期存放。因此，配制单组分胶黏剂可以使胶接工艺简化，并适用于自动化操作工序中。

将固化剂和环氧树脂混合起来配制单组分胶黏剂，主要是依靠固化剂的化学结构或者是采用某种技术手段把固化剂对环氧树脂的开环活化暂时冻结起来，然后在热、光、机械力或化学作用（如遇水分解）下固化剂活性被激发，便迅速固化环氧树脂。单组分化的方法有以下几种。

① 低温贮存法　对于一些反应性较慢的体系在低温下贮存。

② 分子筛法　把固化剂吸附于分子筛内，用加热或吸湿置换释放出来。

③ 微胶囊法　将固化剂封入微胶囊内，再与环氧树脂混合后便不会发生固化反应。成膜物质有明胶、乙烯基纤维素、聚乙烯醇缩醛等。胶囊靠加热或加压而破裂，固化剂和环氧树脂便发生反应。

④ 湿气固化法　使用酮亚胺或醛亚胺类固化剂，这类固化剂遇水后游离出胺化合物而发生固化反应。

⑤ 潜伏性固化剂法　使用在规定温度以上才能被活化发生反应的热反应性固化剂。

⑥ 自固化环氧树脂　分子中含有2个或2个以上环氧基和亚胺基的化合物是适用的，例如缩水甘油基尿烷。

目前国内外市场出售的单组分环氧树脂胶黏剂几乎都是采用潜伏性固化剂或自固化性环氧树脂，产品的形态有液态、糊状、粉末状和膜状等品种。

9.1　土木、建筑用胶黏剂

现代土木建筑的特点是建材的多样轻质化，施工的规范化和周期的缩短，对于抗地震、风蚀的要求提高，维修保养要便捷，环氧树脂建筑胶顺应了现代土木建筑发展的总趋势。所以近十几年来发展迅速，胶种向着低毒、能在特殊条件下（例如，潮湿面、水下、油面、低温）固化、室温固化、高强度的结构胶、高弹性的方向发展。应用面从单一的新老水泥的黏合，建筑裂缝的修补发展到基础结构、地面、装潢、结构件、给排水等施工工程中。见表9-4。

9.1.1　港工混凝土潮差及水下部位修补胶

港工混凝土及钢筋混凝土建筑物，在长期使用中，受自然条件和超载作用及施工不当，经常会引起某些构件局部损坏，必须

及时加以修补。在潮差及水下部位的修补时，胶黏剂必然要接触水，首先要解决环氧树脂的遇水乳化、胺类固化剂溶于水遭损失的问题。

表 9-4　环氧树脂胶黏剂在土木建筑上的主要用途

工程类别	粘接对象	典型用途	主要组成
基础结构	岩石-岩石 金属-石或混凝土 金属-混凝土 金属-金属	疏松岩层的补强、基础加固、预埋螺栓、底脚等，柱子、桩头、接长、悬臂梁加粗、桥梁加固、路面设施敷设	环氧树脂-稀释剂-改性胺 环氧树脂-填料-改性胺 双酚S环氧树脂-缩水甘油胺树脂-丁基橡胶-改性胺
地面	瓷、花岗石-混凝土 金属-混凝土 砂石-混凝土 PVC-橡胶-金属	耐腐蚀地坪制造中黏结构及勾缝，地面防滑和美化、净化，地板的铺设	环氧树脂-填料-改性胺 环氧树脂-聚硫橡胶-改性胺 丙烯酸酯-环氧树脂共聚乳液
维修	混凝土、钢筋、灰浆	堤坝、闸门、建筑物的裂缝、缺损、起壳的修复，新旧水泥搭接	环氧树脂-糠醇-改性胺 环氧树脂-沥青-改性胺 环氧树脂-活性石灰-改性胺
装潢	金属、玻璃、大理石、瓷砖、有机玻璃、聚碳酸酯	墙面、门面、招牌、广告牌的安装和装潢	环氧树脂-聚氨酯 环氧树脂-有机硅橡胶
给排水	金属、混凝土	管道、水渠衬里、管接头密封	环氧树脂-改性芳香胺

沥青及焦油都是憎水材料，当环氧树脂中加入适量的沥青或焦油时，可对树脂的极性基团起到保护作用，同时也可减少固化剂的溶出，保证了环氧树脂的固化，使之在潮湿或水下对混凝土具有一定的粘接能力。港工混凝土潮差及水下部位，修补胶一般用环氧树脂/沥青（焦油）胶黏剂。

经对煤沥青和E-44环氧树脂不同掺量进行比较，认为掺加量大于30phr热稳定性不好，同时粘接强度下降；而少于20phr沥青掺加量时，对潮湿面的粘接强度较差。

试验结果表明煤焦油掺入量 10～40phr 为好，习惯上降低体系黏度用量为 30phr，为了加快体系的固化速度添加 1～3phr 的 DMP-30。典型的环氧树脂/沥青胶黏剂配方及性能见表 9-5，砂浆粘接强度见表 9-6，环氧树脂/沥青（焦油）砂浆胶水下固化强度见表 9-7。

表 9-5 典型的环氧树脂/沥青（焦油）胶黏剂配方（质量份）及性能

编号	E-44 环氧树脂	煤沥青	煤焦油	三乙烯四胺	DMP-30	水泥	砂子	拉伸强度/MPa		成功率/%	
								潮湿状态	水下	潮湿状态	水下
1	100	20	—	12	2	100	100	2.05	2.01	3.7	7.38
2	100	—	30	12	2	100	100	2.57	2.03	8.64	7.36

注：在温度 20℃左右固化 7 天后测定。

表 9-6 环氧树脂/沥青（焦油）砂浆粘接强度

编号	砂浆 8 字模粘接拉伸强度/MPa		10cm×10cm×40cm 混凝土粘接拉伸强度/MPa		4cm×4cm×16cm 砂浆粘接抗折强度/MPa	
	潮湿面	水下	潮湿面	水下	潮湿面	水下
1	2.05	2.01	—	—	3.0～4.0	2.5～3.0
2	2.51	2.26	2.16	1.93	6.90	3.75

注：固化期同表 14-7。

表 9-7 环氧树脂/沥青（焦油）砂浆胶水下固化强度

配方号	压缩强度/MPa	抗折强度/MPa
1	16.3	33.4
2	9.5	27.4

注：固化条件 在水温 20℃砂浆胶 2～3h，凝胶，再养护 7 天。

环氧树脂沥青及环氧树脂焦油砂浆胶具有优良的抗冻性能，经 300 次冻融循环后，混凝土试件的砂浆层已剥落，而修补面及粘接缝完好。

试件制作方法 将 10cm×10cm×10cm 混凝土试件劈开后，于水中用 1、2 号砂浆胶修补，在 20℃左右养护 1 周作冻融循环

后，再作压缩强度测试，结果见表 9-8。

在 20 世纪 80 年代末环氧树脂/沥青（焦油）砂浆胶又有了改进，主要是用几种固化剂代替毒性较高的多亚乙基多胺，如用 T-31（曼尼斯加成多之胺），用量为 12phr。

表 9-8 环氧树脂/沥青（焦油）砂浆胶冻融试验

配方编号	压缩强度/MPa		300 次冻融后	
	原 始	300 次冻融后	强度增长率/%	环氧树脂/沥青(焦油)胶失率/%
1	78.0	87.0	12	0
2	90.9	—	0.3	0

在低温 2～7℃下施工，固化剂采用硫脲多元胺缩合物，用量为 15～20phr。

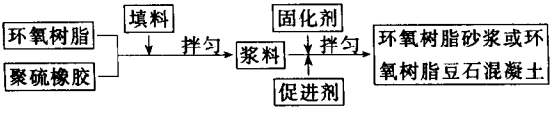
9.1.2 水利工程用潮湿面及水下修补胶

水利工程中的渠道渡槽混凝土构件的开裂、隧洞由于磨损和大气浸蚀造成的破坏、混凝土坝廊道的渗漏、引水闸门上粘贴轨等要做到无水干燥下维修是困难的。在这一类修补胶中大都采用环氧树脂-聚硫橡胶体系（以下简称环氧-聚硫胶），其典型配方见表 9-9。

表 9-9 环氧-聚硫胶典型配方（质量份）

配方号	E-51 环氧树脂	聚硫橡胶（相对分子质量 1000）	MA 固化剂	T-31 固化剂	#501 稀释剂	DMP-30 促进剂	填料	E-44 环氧树脂
1	100	20～30	8～12	—	—	3～5	300～600	—
2	—	25～30	—	20～25	5	3～5	20～25	100

配胶工艺如下：



环氧-聚硫胶 1 号配方对水泥砂浆 8 字形试件的粘接拉伸强度为：干燥状态　4～5MPa；潮湿状态　3MPa；水下状态　3MPa。

环氧树脂胶黏剂在土木工程中应用时常遇到冬季气温下降至10℃以下、甚至 0℃，胶黏剂固化缓慢、黏度太大无法施工的问题。即使在室温 25℃左右需要快速固化定位粘接时，通常胶黏剂由于在胶黏面仅零点几克固化发热量小，也无法在几分钟完成粘接。目前国内外在这种胶的研制中都采用高反应活性固化剂和环氧树脂。

例如在本书固化剂章节中提到的硫脲-多元胺缩合物、多硫醇化合物等。在配料量仅 0.7g 时室温下 17min 固化，在 0℃下配胶量仅 5g 9.6min 下就凝胶。上述两种固化剂和羟甲基双酚 A 型环氧树脂等高活性树脂配合后，可以制得快速固化型胶黏剂。如德国的 Diamord shamroch 公司生产的 6～35min 凝胶速度的胶黏剂；日本ユニシ（株）的ボントケイッワ5min 型快速固化环氧树脂胶。这些胶性能好，使用方便，但是价格昂贵，只能用于文物和家庭少量物品的修补之用，不可能在土木工程中用。它们令人不快的臭味对金属表面处理十分敏感等问题也限止了它们大量的应用。以下论述几种实用性强的低温或急速固化改性环氧树脂胶黏剂。见表 9-10～表 9-14。

表 9-10　环氧树脂-糠醇-p-4-4 胶黏剂配方表

名　称	技术指标	质量份	主要作用
E-44 环氧树脂	环氧值 0.45～0.47	100	主剂
糠醇	工业含量≥98%	20	稀释剂、增塑料
p-4-4	胺值 570 左右	30	自制固化剂
水泥	#500 普通硅酸盐	100	填料
标准砂	粒度 0.5～0.85mm	400	填料

从表 14-15 压缩强度试验可以看出，本胶在 0℃下 1 天内能

表 9-11　0℃条件下环氧树脂砂浆胶压缩强度

固化期/d	加荷条件	压缩强度/MPa	固化期/d	加荷条件	压缩强度/MPa
1		45.0	1		21.2
3	1	45.5	3	2	30.2
10		50.5	10		30.9

注：试件尺寸 4cm×4cm×4cm。

加荷条件 1　试件从 0℃恒温箱中取出，立即在室温下做压缩强度测试。

加荷条件 2　试件从 0℃恒温箱中取出，放在 20℃烘箱中 60min 后做压缩强度测试。

表 9-12　0℃条件下环氧树脂砂浆胶拉伸强度

固化期/d	试验条件	试件数量	拉伸强度平均值/MPa	破坏部位
1		15	5.8	砂浆母体
3	1	15	5.3	砂浆母体
10		15	5.3	砂浆母体
1		15	5.1	砂浆母体
3	2	15	4.2	砂浆母体
10		15	4.0	砂浆母体

注：试件采用 8 字型砂浆试件，沿腰部锯成两半，使之粘接面平整，粘接面涂胶后对齐，平放在玻璃上，用 8 字铁模套住避免错位。

试验条件 1　试件从 0℃恒温箱中取出，立即在室内做拉伸试验。

试验条件 2　试件从 0℃恒温箱中取出，放在 20℃恒温箱中 60min 后在室内做拉伸试验。

表 9-13　现场环氧树脂砂浆胶黏剂力学强度

固化期/d	压缩强度/MPa	拉伸强度/MPa	固化期/d	压缩强度/MPa	拉伸强度/MPa
1	57.0	5.3	31	108.0	5.5
10	102.2	5.2			

固化，完全固化需要 3 天。

从表 14-16 拉伸试验时断裂均发生在砂浆母体，说明本胶粘接拉伸强度均超过砂浆母体的相应强度，能满足使用要求。

从表 9-13 初步应用证明该胶能在低温季节使用，并减少了

冬季施工保温措施费用。

田兴和对丙烯酸改性环氧树脂作为快速固化环氧树脂胶黏剂进行了详细的研究。根据含活性氢化合物与丙烯酰基双键的加成反应速度比环氧基开环的速度高得多的特性，制造了一种含一定量环氧基的丙烯酸改性环氧树脂，配合酚醛改性多元脂肪胺，并采用端羟基聚醚与环氧树脂的嵌段共聚物为增韧剂，得到室温下快速固化的环氧胶黏剂，也可以作为低气温环境下需快速粘接、密封、填隙等用途。不同环氧系的相对固化活性见表 9-14。

表 9-14　不同环氧树脂系的相对固化活性

体系				凝胶时间/min
树　脂	用量/g	固化剂	用量/g	（料量 2g，26℃）
EQ-45	3	SU/HDA	1	5
AE	3	SU/HDA	1	2
EQ-45	2	SU/DTA/PE	1	30
AE	2	SU/DTA/PE	1	12
AE	4	混胺 A	1	2.5(1g 料量)
AE	3	混胺 G	1	2

注：EQ-45—羟甲基化双酚 A 型环氧树脂；AE—丙烯酸改性环氧树脂；SU/HDA—硫脲-己二胺缩合物；SU/DTA/PE—硫脲-二亚乙基三胺缩合物；混胺 A—酚醛树脂改性乙二胺等组成；混胺 G—在混胺 A 基础上加入乙二胺的加成物。

羟甲基双酚 A 型环氧树脂（一羟甲基化）的活性比普通双酚 A 型环氧树脂（E-51 环氧树脂）高 10 倍。

从表 9-14 可以看出丙烯酸改性环氧树脂的相对活性更高，在相同的固化剂条件下，丙烯酸改性环氧树脂的活性为羟甲基环氧树脂活性的 2.5 倍，由此可以推测，丙烯酸改性环氧树脂相对活性为纯双酚 A 型环氧树脂的相对活性的 24 倍。

丙烯酸改性环氧树脂从结构来看，其固化产物是硬脆性的，往往会因应力过分集中使胶接接头不能承受较高的负载，因此必须进行增韧改性。树脂中含有一定的酯键，从而会有水解反应发

生，耐水性不如纯环氧树脂，因此在胶黏剂配方设计和应用时必须加以注意。

总的来说，丙烯酸改性环氧树脂物资来源广，价格也较低廉，是此类胶黏剂良好的选材。

9.1.3 混凝土细裂缝灌浆补强胶

港工混凝土建筑物，由于种种原因，常常出现一些宽窄不同及深度不一的裂缝，影响了结构物的正常使用和寿命，从而需要补强以恢复其整体性。在一般情况下，补强后的港工混凝土，其拉伸强度应不低于2MPa。

尤其是对于发生在码头潮差部位或船坞泵站的承压水作用部位的裂缝，其补强必须在潮湿的状态下或压力水作用下进行。特别是对于上述情况下的细缝补强则更加困难。这不仅是普通水泥灌浆所不能解决的问题，即使是一般的化学灌浆也是从材料到工艺都难于完全满足要求的。

环氧树脂型胶黏剂具有高强度、耐水等优良的综合性能，但作为灌浆补强胶需要解决黏度高、憎水性及脆性大、伸长率低等问题。以下介绍两种最常用的灌浆补强胶。

(1) 环氧树脂-聚酰胺型灌浆补强胶

① 配方及性能　见表9-15。

表9-15　典型配方及性能

原料名称		环氧树脂	糠醛/丙酮	DMP-30	聚酰胺
原料规格		E-44	工业品	试剂粗品	#600
主要作用		主剂	稀释剂	固化促进剂	固化剂
质量份	配方1	100	80/80	5	15
	配方2	100	50/50	3	15

粘接拉伸强度试验条件及方法。采用砂浆“8”型试件，先用拉力机拉断，然后浸于水中，粘接前试块为饱水状态。胶黏

时，补强胶涂于断裂面上，按原茬合拢，再沿缝线面用蜡涂封以防浆液流失，然后用松紧带箍住，放入水中养护［水温（25±1)℃］，抽出不同养护龄期试样作粘接，拉伸强度结果见表9-16。

表9-16试验结果表明：糠醛/丙酮＝50/50的配方，3天龄期试件均由粘接面拉断，4天以后均由砂浆面拉断，且强度增长趋于稳定。糠醛/丙酮＝80/80的配方，3～5天龄期试件均由粘接面拉断，6天以后从砂浆面拉断，且强度增长趋于稳定。故可分别采用4～6天龄期作为设计和施工标准。

表9-16　不同龄期时粘接拉伸强度

养护条件	配　方	不同龄期粘接强度/MPa						
		3d	4d	5d	6d	7d	15d	30d
水中养护	糠醛/丙酮 50/50	2.04①	3.28	3.85	3.74	3.48	3.68	3.69
水中养护	糠醛/丙酮 80/80		2.51①	2.66①	3.26	3.20	3.45	3.94
空气养护干燥试件	糠醛/丙酮 80/80	3.90					4.77	4.76

① 试件作粘接拉伸时均由粘接面断。

混凝土细裂缝宽度不同，需要不同黏度的灌浆胶。表9-17为两种配方灌浆胶的主要性能。

表9-17　两种灌浆胶的主要性能

项　目	配方1	配方2
初始黏度/Pa·s	0.01	0.002
使用时间/h	>2	>2
粘接拉伸强度/MPa	3天龄期>30	6天龄期>30
拉伸强度(8字型)/MPa	3.0	2.0
压缩强度/MPa(2cm×2cm×2cm试件)	8.0	6.0

② 模拟灌浆试验　混凝土裂缝压力灌浆。混凝土细裂缝的

灌浆效果，不仅取决于灌浆材料及其性能的好坏，而且与灌浆工艺也有密切关系。因此，在选定了理想的灌浆配方后，进行了各种条件下的模拟试验，以探索与之相适应的灌浆工艺。

采用 15cm×15cm×15cm 混凝土试件，先在压力机上劈开，然后照原茬合拢，用夹具控制裂缝宽度，进浆嘴和排气嘴要骑缝布置，分别设在试件的两个平行面上，并位于破裂面对角线的两个端点位置。采用环氧树脂砂浆封缝止浆，待环氧树脂砂浆固化后进行压水试验，检查封缝质量，然后将合格的试件放入水中，1 天后取出进行灌浆。

灌浆前对缝面的处理工艺，处理的好坏在一定程度上影响着灌浆效果，为改善浆液的憎水性，对不同的缝面处理方法进行了比较。

a. 灌浆前以压缩空气对缝面吹水　灌浆前先将试件由水中取出，对试件吹风 5min 使缝中水排出，风压要在 0.2MPa 以上，然后灌浆，灌浆压力为 0.2MPa。待排气嘴出浆后闭浆 10min，灌浆后试件放入水中养护，30 天后取出进行劈裂拉伸试验。试验结果如表 9-18。

表 9-18　模拟灌浆试验成果表

灌浆时气温/℃	浆液配方				裂缝控制宽度/mm	灌浆压力/MPa	劈裂拉伸强度/MPa	说　明
	环氧树脂	600 聚酰胺	DMP-30	糠醛/丙酮				
18	100	15	3	50/50	0.07～0.1	0.27～0.37	1.50	
15	100	15	3	80/80	≤0.1	0.20～0.30	1.42	
16	100	15	3	50/50	0.1～0.4	0.20～0.25	3.18	干燥缝

由表 9-18 可见，当混凝土裂缝为干燥情况时，其劈裂拉伸强度较高，达到 3MPa 以上；而混凝土缝面为饱和水情况时，其劈裂拉伸强度只有 1.5MPa，这说明了缝面条件对强度的影响极大，如何改进有待进一步研究。

b. 采用丙酮洗缝　当缝面为干燥状态时比缝面为水饱和状态时强度高1倍以上。为此采用丙酮灌入缝内，再用风机（风压0.2MPa），吹5min，再灌浆其效果较前者为好。见表9-19。

表9-19　采用丙酮洗缝模拟灌浆试验成果表

灌浆时气温/℃	配方				裂缝控制宽度/mm	灌浆压力/MPa	劈裂拉伸强度/MPa
	环氧树脂	#600聚酰胺	DMP-30	糠醛/丙酮			
19	100	15	3	50/50	0.1	0.22～0.37	2.49
18	100	15	3	50/50	0.05～0.15	0.20～0.29	2.16
13	100	15	3	50/50	0.1～0.25	0.20～0.32	2.44
15	100	15	3	80/80	0.05～0.1	0.20	2.14
13	100	15	3	80/80	0.1～0.25	0.20～0.25	2.01
14	100	15	3	80/80	0.05～0.15	0.22～0.27	2.65

港工建筑物多处于水下及潮差部位。混凝土裂缝灌浆后，不但强度要满足要求，还要求具备良好的防渗性能。

在裂缝补强灌浆中，有些建筑物如船坞、泵站等多处于地下水位之下，故要求能在一定水压下灌浆及固化。

从抗渗性试验结果来看，在3～5天龄期内20℃下固化，有压力下，固化物抗渗水压达0.8MPa，能满足抗渗要求，见表9-20。

表9-20　在有压力水情况下固化的抗渗成果表

配方		试件编号	裂缝宽度/mm	抗渗效果
环氧树脂	100	3-1#	0.2	0.8MPa水压无渗水
糠醛	50	3-2#	0.1～0.2	0.8MPa水压无渗水
丙酮	50	3-3#	0.15～0.2	0.8MPa水压无渗水
#600聚酰胺	15	3-4#	0.2	0.8MPa水压无渗水
DMP-30	3	3-5#	0.2～0.25	0.8MPa水压无渗水
		3-6#	0.15～0.2	0.8MPa水压无渗水

裂缝灌浆后该灌浆胶在8℃与－15℃交替冻融250次，试件

表面完好，平均粘接拉伸强度仍大于30MPa。

(2) 低黏度高强度环氧树脂灌浆补强胶　在0.5mm以下的混凝土裂缝灌浆修补时，必须配制一种低黏度高强度改性环氧树脂浆料。蒋燕兮研制出了糠醛-环己酮缩合物作为E-44环氧树脂的稀释型增塑剂，代替以往常用的糠叉-丙酮缩合物，解决了后者臭气大、污染空气、损害灌浆工人身体健康的问题。

糠醛-环己酮缩合物是按酮醛缩合反应原理制得，其制备方法是100份糠醛加上100份环己酮，在催化剂的作用下反应数小时后，即可得到缩合物。自然糠醛-环己酮不同摩尔比的缩合物，对灌浆胶的机械强度带来较大的影响，见表9-21。在实际应用时，可根据黏度、强度及成本的不同进行选择。

表9-21　糠醛-环己酮摩尔比对固化物机械性能的影响

糠醛-环己酮摩尔比	压缩强度/MPa	拉伸强度/MPa	冲击强度/(kJ/m²)	固砂体压缩强度/MPa	
				石英砂	标准砂
2.5:1	59.4	11.0	2.0	44.0	44.3
2:1	63.1	13.1	1.8	44.4	58.1
1.5:1	84.3	19.6	2.0	49.8	47.2
1:1	59.2	20.2	2.7	48.1	50.5
1:0.5	48.1	8.8	3.2	44.1	48.1
1:1.5	45.3	14.5	3.9	40.9	19.5
1:2.0	18.8	14.0	4.1	30.7	35.6
1:2.5	13.0	6.9	5.2	16.1	13.8
1:3.0	6.2	11.7	5.9	12.1	14.0
1:3.5	4.5	2.5	4.3	8.4	12.7
1:4.0	8.1	2.2	3.7	6.7	5.1
1:4.5	3.1	2.8	9.2	8.8	4.0

基本配方：

E-44环氧树脂	90份
不同摩尔比糠醛-环己酮缩合物	90份
二乙烯三胺	18份

配成浆液，倒入模内成型，1个月后测定性能，见表9-22。

表 9-22　环氧树脂与糠醛-环己酮缩合物配比对固化物机械性能的影响

环氧树脂-糠醛-环己酮缩合物	压缩强度/MPa	拉伸强度/MPa	冲击强度/(kJ/m²)	固砂体压缩强度/MPa	
				石英砂	标准砂
100:0	82.4	54.5	9.86	67.7	69.1
90:10	100	72.6	11.62	66.2	73.1
80:20	95.4	37.1	10.57	81.9	82.4
70:30	80.8	34.9	8.17	60.4	83.5
60:40	73.9	38.9	4.83	61.9	71.7
50:50	67.2	9.1	4.33	48.0	50.5
40:60	61.2	7.5	1.39	38.1	25.8

9.1.4　建筑结构胶黏剂

随着建筑工业的发展，胶黏剂研究开发工作的深入，建筑结构胶现已作为一种新型的结构件粘接材料及装修用材料应用于建筑施工中。

大量应用于各种构件的粘钢加固，包括修复桥梁、老厂房的梁柱缺损补强、柱子接长、悬臂梁粘接、水泥桩头接长、牛腿粘接等。

(1) 建筑结构胶黏剂的成分

树脂　低分子量双酚 A 型环氧树脂。

增韧剂　聚硫橡胶、聚醚、聚酯、丁腈橡胶等。用聚硫橡胶改性后的环氧胶在公路桥梁上粘接钢梁后进行疲劳试验，在动荷载作用下，经 300 万次疲劳试验无损坏。

固化剂　改性胺，改性聚酰胺（如长碳链液体胺类），可在潮湿面固化环氧树脂的酮亚胺，再辅以固化促进剂、偶联剂等。

(2) 建筑结构胶黏剂的应用前景　我国从 20 世纪 90 年代起进入了建筑的黄金时代，大型市政工程和特大型工业项目水利工程的开工为建筑结构胶提供了广阔的市场。

我国又是处于地震多发的地层结构带上，以前的建筑物抗震

表 9-23　数种改性环氧树脂建筑结构胶主要性能

项　目	牌号与性能					
	JGN-Ⅰ	JGN-Ⅱ	JGN 耐热	YJS-1	AC 型	法国 31#
密度/(g/cm³)	1.60±0.1	1.60±0.1	1.50±0.1	—	—	1.60±0.10
固体含量/%	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
黏度(25℃)/Pa·s	6～8	6～8	6～8	2～3	—	5～7
使用期(25℃)/min	40～60	40～50	60～80	60～100	40～60	40～60
材料性能/MPa						
拉伸强度	≥35	≥30	≥30	≥24	—	≥25
压缩强度	≥60	≥55	≥60	≥60	—	≥60
粘接强度/MPa						
钢-钢剪切	≥20	≥18	≥18	≥24	≥22	≥18
钢-钢拉伸	≥35	≥38	≥38	≥35	≥32	≥35
混凝土-混凝土	≥6.0	≥6.0	≥6.0	≥4.5	≥5.0	≥6.0
使用温度/℃	－50～80	－45～80	－50～120	－5～60	－40～60	－40～60
粘钢加固性能	提高断裂梁承载力 2 倍					
贮存期/月	12	12	12	12	12	12

设计级别低。据资料报道我国有 41 亿 m^2 以上的旧建筑需要加固改造，建筑胶黏剂的应用技术可以解决许多传统建材、工艺无法解决的难题。如在粘接钢梁时不用电焊工艺，节省了器材又没有着火问题；如水泥桩头接长，用焊接的方法需要高级焊工方能保障桩头的垂直，但用胶黏剂初级工经培训后就能操作。数种改性环氧树脂建筑结构胶的主要性能见表 9-23。

9.1.5 土木、建筑用胶黏剂的新进展

土木建筑领域中，常温固化性和低黏度化是重要研究课题。以前多采用稀释剂，如丁基缩水甘油醚类，与环氧树脂混合使用，以降低物料的黏度，但存在毒性和皮肤刺激性的问题。因此，研究毒性低的环氧化合物作为稀释剂，或者研究不用稀释剂的环氧化合物，已被各界所重视。为此，已研究开发了高级脂肪醇型环氧化合物等。另外，从双酚 A 型环氧树脂向双酚 F 型环氧树脂过渡，更延伸一步，正在研究开发一系列低黏度的新型环氧树脂。

在作为底材方面，希望改善速固化性、透干性、耐候性、耐白化性等，同时也希望无溶剂化。

在胶黏剂方面，一液化（即单组分）、速固化性以及低温固化性等，依然是研究方向。

9.2 电子、电气用胶黏剂

电子、电气领域用胶黏剂包括电气绝缘胶黏剂和导电胶黏剂，导热、导磁胶黏剂等。

9.2.1 导电胶

导电胶是一种具有一定导电性的胶黏剂，它固化或干燥后可以将多种导电材料连接起来，使新连接的部分形成电的通路。当今电子产品继续向着微型、扁平、高灵敏、高可靠性方向发展，因此大量使用难以用铅锌合金焊接的材料及耐热性不高的高分子

材料。这些元器件在制造和装配过程中，以往的焊接方法会引起零件变形、接头不牢、性能下降等问题发生，而用导电胶进行粘接就可以解决上述问题。

(1) 导电胶黏剂

① 电阻率可以控制在 $10^{8}\sim10^{-5}\Omega\cdot cm$ 范围内。

② 耐腐蚀。

③ 优良的加工性能，可现场成型。

④ 密度低，可减轻零件的质量。

⑤ 可以使之有弹性。

⑥ 价格较低。

它的缺点是耐热性不高，硬度及耐候性比金属差。

(2) 环氧树脂导电胶的特性　有很好的粘接强度。根据选用的固化剂不同可以配制成单组分（一液型）或多组分（多液型）；可配成室温固化型、中温固化型或高温固化型；可配成无溶剂型或有溶剂型。环氧导电胶的优异性能和多样性，使它成为导电胶中应用最广的品种。

(3) 环氧树脂导电胶黏剂的组成　环氧树脂导电胶黏剂由环氧树脂、固化剂、导电填料、增韧剂、固化促进剂及其他助剂配制而成。它是电子传导宏观复合物，其中导电填料对导电胶的导电性起着决定性作用，常用的填料有：

颗粒状　炭黑、金属粉末（金、银、铜、镍、钯、铂、铁等）；

纤维状　碳纤维、金属纤维、金属化玻璃纤维。

导电填料的性能见表 9-24。

(4) 影响导电性的主要因素　导电胶中主剂树脂的种类、导电填料的品种、用量、粒度都会影响导电胶的导电性，而且应用工艺不同也会影响该性能。

① 搅拌　由于银等填料的密度比树脂大几倍，在长期贮存

表 9-24 各种导电填料的性能

导电材料	材料的电阻率/Ω·cm	添加量范围(质量)/%	所得复合物电阻率/Ω·cm	特性
炭黑	0.23～10	10～15	$\leqslant 10^{0}$	价格低,流动性差,机械强度和导电性低
碳纤维	$(0.7\sim18)\times10^{-3}$	5～20	$\leqslant 10^{-1}$	价格高,混炼中电阻变化大
银	1.62×10^{-6}	40～80	$\leqslant 10^{-5}$	高价,银迁移
铜	1.72×10^{-6}		$\leqslant 10^{-3}$	容易氧化
金	2.4×10^{-6}		$\leqslant 10^{-4}$	高价,稳定
铝	2.75×10^{-6}			易氧化
镍	7.24×10^{-6}			易氧化
铁	9.8×10^{-6}			易氧化
白金	10.6×10^{-6}			高价
金属化玻璃纤维	10^{0}	10～30	$\leqslant 10^{-2}$	高价、混炼中电阻变化大
防静电剂		0.2～0.3	$\leqslant 10^{8}$	电阻随温度及时间变化,表面发黏

中填料会下沉，因此为了获得优良的导电性和均匀一致性，绝大多数导电胶和导电涂料在使用之前均要求搅拌均匀，否则会使导电性不佳。但有些品种如使用前调配的导电胶往往搅拌时间越长，填料就越有可能被树脂包裹，使导电性下降。要求搅拌均匀而又不要太长的时间搅拌，这些只有在使用过程中才能逐步掌握。

② 固化温度　从使用方便的角度来说，室温固化最好，但从性能来说，一般加温固化的导电性和粘接强度及其稳定性要比室温固化好，而且在一定温度范围内，固化温度越高，固化越完全，导电性就越高而稳定。如环氧树脂-聚酰胺-银粉组成的导电胶，室温 24h 固化，电阻率为 13Ω·cm，74℃ 2h 固化达 4.8×10^{-2}Ω·cm。

③ 固化压力　加压固化有利于导电颗粒的接触，提高导电

性能，尤其在填料用量较小的场合。例如环氧树脂-聚酰胺-银粉组成的导电胶加压 0.35MPa 时，导电性可提高 10 倍。

④ 溶剂　为了改善涂布工艺性，常常借助于溶剂稀释，但它对导电胶的导电性和均匀性会带来不良影响，使用时尽可能不加或少加。

典型导电胶的配方及性能见表 9-25。几种主要用途见表 9-26。

9.2.2　导热、导磁胶黏剂

导热、导磁胶是一种具有导热和导磁功能的胶黏剂。

导热胶黏剂的填料除一般为金属粉（银、铜、铝等粉）或无机填料（石墨、炭黑、氧化铍等）。配制导热胶时多用价廉质轻的铝粉，在考虑到有电绝缘性能要求时，应选用氧化铍，它广泛用于电机电器中的金属零件和电工陶瓷的胶接等。

导磁胶黏剂的填料常用羰基铁粉，导磁胶主要用于磁性元件（如变压器铁芯、导磁棒）的胶接，以提高其连接处的导磁性能。

各种导热、导磁胶黏剂因其树脂品种、导热、导磁填料以及固化剂种类和固化工艺条件不同而具有不同的性能。综合考虑粘接性能与导热、导磁性能，树脂与填料的质量以(3～4)∶(7～6)为宜。为了增加导热和导磁性能，其填料一般要求制得较细，其填料的粒径越小，一般其导热、导磁性能越好。

由于环氧树脂对各种金属材料如钢、铁、铝、铜等及非金属材料如玻璃、陶瓷等均有良好的粘接力，因此可以广泛用于电气绝缘领域中。依据应用场合的不同，可以对环氧树脂种类、分子量和固化剂的种类、状态等进行广泛的选择和调整，以适应各种电气绝缘领域的实际应用。

环氧树脂胶黏剂的种类很多，但是未经改性的环氧树脂胶黏剂往往较脆、耐热性不高，因此在一些特殊的电气绝缘领域应用时往往加入其他高分子化合物来进行改性。如加入酚醛树脂、有

表 9-25　典型的导电胶配方及性能

胶黏剂牌号	组成			固化条件	体积电阻系数 ρ_v /Ω·cm	剪切强度/MPa	使用温度范围/℃
DAD-5	甲	氨基多官能环氧树脂 液体丁腈 40	0.9 0.1	压力 49～98kPa 100℃，3h	$(5\sim6)\times10^{-3}$	≥14.7(铝，室温) ≥11.8(铜，室温) ≥9.8(铝，180℃) ≥7.8(铜，180℃)	−60～180
	乙	2-乙基-4-甲基咪唑	0.1				
	丙	电解银粉	2.5				
DAD-7	甲	E-51 环氧树脂，羧基丁腈橡胶，乙酸乙酯		涂胶后烘(50℃)0.5h，合拢(120℃)3h，压力 49kPa	1×10^{-3}	17.6(黄铜，室温) 11.8(黄铜，100℃) 12.7(黄铜，−60℃) 14.7(铝，室温) 9.8(铝，100℃) 12.7(铝，−60℃)	−60～120
	乙	2-乙基-4-甲基咪唑					
	丙	电解银粉					
	甲：乙：丙＝1.8：0.1：3.8～4.5						
301				压力 0.2～0.3MPa，60℃，1h＋(150～160)℃，2h	1×10^{-4}	14.7(铝，室温) 14.7(铜，室温) 9.8(铝，100℃)	−40～100
305	420 环氧树脂尼龙胶 还原银粉 甲醇：苯＝7：2		1 3 适量	0.1～3MPa，165℃，1～2h	$1\times10^{-3}\sim1\times10^{-4}$	25.8(铝，室温) 19.5(铝，80℃) 8.9(铝，120℃)	−60～120

续表

胶黏剂牌号	组成	固化条件	体积电阻系数 ρ_v /Ω·cm	剪切强度/MPa	使用温度范围/℃
HH-701	E-51 环氧树脂 100 B-63 稀释剂 10～20 邻苯二甲酸二辛酯 5～6 701 环氧树脂固化剂 (己二胺:乙醇胺=1:1) 13～15 还原银粉 250～300	20℃,(4～5)h + (70～80)℃,1h + 120℃,(1.5～2)h	1×10^{-2}～1×10^{-3}	20.9～21.8 (铝,室温)	-50～60
HH-711	环氧树脂、咪唑、胺类固化剂、银粉	80℃,1h + 150℃,3h	1×10^{-3}～1×10^{-4}	26.4～29.4 (铝,室温) 25.3～26.8 (铜,室温)	
J-17	E-51 环氧树脂 70 W-95 环氧树脂 30 聚乙烯醇缩丁醛 15 羧基液体丁腈 5 600 稀释剂 10 2-乙基-4-甲基咪唑 3 间苯二胺 2 银粉 300 KH-560 2	50kPa 压力,160℃,3h	1×10^{-3}	29.4～34.3 (不锈钢,室温) 22.5～24.5 (不锈钢,100℃)	-60～100

续表

胶黏剂牌号	组成	固化条件	体积电阻系数 ρ_v /Ω·cm	剪切强度/MPa	使用温度范围/℃
CLD-1 导电胶	E-51 环氧树脂,650 聚酰胺,2-乙基-4-甲基咪唑,银粉	常温 48h 或 100℃,1.5h	1×10^{-1}(常温) 1×10^{-3}(100℃)	17.0(铝,室温) 以下为 100℃ 固化试件强度 >17.6(室温,铜) >12(60℃,铜) >12(-60℃,铜)	-60~60
CLD-2 导电胶	E-51 环氧树脂、三乙醇胺、银粉、偶联剂 KH-550	80℃, 0.5h + 120℃,3h	$1\times10^{-3}\sim1\times10^{-4}$	14.2(铝,室温) 18.6(铝,60℃) 12.5(铝,-60℃) 20.7(铜,室温) 14.5(铜,60℃) 17.4(铜,-60℃)	60~120
CLD-5 镀银粒子导电胶	环氧树脂,三乙醇胺、镀银粒子、银粉等	80℃, 0.5h + 120℃,3h	1×10^{-3}	15.0~18.5 (铝,室温) 16.8(铝,60℃) 16.1(铜,室温) 13.5(铝,-60℃)	60~100
HD15-1	环氧树脂(E-51 和 711),2-乙基-4-甲基咪唑,KH-550,银粉	100℃,2h	1×10^{-4}	12.7(铝,室温) (铝为 LF21)	-60~100

续表

胶黏剂牌号	组成			固化条件	体积电阻系数 ρ_v /Ω·cm	剪切强度/MPa	使用温度范围/℃
901胶	甲	E-44环氧树脂	1.7	120℃,3h	1×10^{-3}	10.8~12.7 (铜,室温) 10.8~11.2 (铝,室温)	
		丙酮	0.3				
	乙	三乙烯四胺	0.15				
	丙	银粉	4.5				
DAD-24	甲	环氧树脂、片状银粉、溶剂等		甲:乙=1:1涂胶后1h叠合,150℃,2h或130℃,3h	$(1\sim5)\times10^{-4}$	7.2(铝,室温) 6.8(铝,-60℃) 6.2(铝,120℃) 4.2(铝,150℃)	-60~125
	乙	酚醛树脂、片状银粉、溶剂等					
DAD-54	环氧树脂、潜性固化剂、片状银粉、增韧性、溶剂组成的单包装胶黏剂			(120~130)℃,3h或150℃,1h	1×10^{-4}	9.5(铝,-60℃) 5.9(铝,120℃) 4.3(铝,150℃) 8.2(黄铜,室温)	-60~150
聚胺-酰亚胺导电胶	环氧树脂		100		$1\times10^{-3}\sim1\times10^{-4}$	7.8~9.8 (铝,室温) 2.94(铜,室温)	-60~180
	铜粉		500				
	固化剂Ⅰ		50~60				
	固化剂Ⅱ		10~12				
	抗氧剂		6~8				
	偶联剂		10				
	溶剂		适量				

续表

胶黏剂牌号	组成		固化条件	体积电阻系数 ρ_v /Ω·cm	剪切强度/MPa	使用温度范围/℃
CLD-3铜粉导电胶	甲	环氧树脂、铜粉混合物 300～350	120℃,3h	1×10^{-3}	20.6(铝,室温) 21.0～23.0(铜,室温) 17.8(铝,60℃) 19.1(铝,－60℃) 20.5(铜,60℃) 21.0(铜,－60℃)	－60～100
	乙	三乙醇胺 15				

表 9-26 导电胶几种典型用途

典型用途	性能要求	主要组成
电子管散热片、场致发光管引出线粘接	电阻率(5～6)×10^{-3}Ω·cm 铜或铝剪切强度/MPa (室温)>14.7　(200℃)>9.8	缩水甘油胺环氧树脂、丁腈橡胶、咪唑、银粉
石墨银电板粘接	电阻率(1～2)×10^{-3}Ω·cm 黄铜剪切强度/MPa (室温)>10.9　(120℃)>7.8	双酚A型环氧树脂、邻苯二甲酸二烯丙酯、咪唑、银粉
代替焊锡用于电子元件和印刷电路板、玻璃、陶瓷粘接	电阻率(1～2)×10^{-3}Ω·cm 铝剪切强度/MPa (室温)>12.7　(150℃)<7.8	环氧树脂、聚乙烯醇缩甲乙醛、咪唑、还原银粉
导热结构胶粘接各种金属	热导率(58～120℃) 1.08～1.04W/(m·K) 剪切强度(铝-铝)/MPa (室温)>24.5　(120℃)>7.8 不均匀扯离(铝-铝)/MPa (室温)>4.9　(120℃)>4.2	环氧树脂、丁腈橡胶、银粉、乙炔炭黑、间苯二胺

机硅树脂、苯胺-甲醛树脂、酚醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、呋喃树脂等，以其使用领域更广泛。

9.2.3 环氧树脂云母制品

(1) 云母绝缘制品特点　云母是一种天然无机矿物质，具有晶体结构，结构分层可以剥离。云母的种类很多，其中只有白云母和金云母可做绝缘材料。

白云母　为无色或淡红玉色，且有玻璃光泽，其组分复杂，一般用 $KH_2Al_3(SiO_4)_3$ 来表示。

金云母　呈淡褐色，具有玻璃光泽，其组分可用 $KH_3(MgF)_3 \cdot Al(SiO_4)_3$ 来表示。

云母具有极优良的电气和力学性能，很高的耐热性、耐潮性、化学稳定性、抗辐射性，其体积随温度变化很小，其薄片柔软而有弹性。因此是目前高压电机和电器的重要绝缘部位的主绝缘材料，应用形式一般采用彩云母和粉云母两种形式。目前大电机主绝缘中有粉云母独占市场的趋势。

(2) 环氧树脂云母制品　环氧树脂云母制品包括带、箔、板等都是以环氧树脂胶黏剂粘接粉云母纸或将粉云母纸粘贴在玻璃布、聚酰亚胺薄膜上，经烘干或热压而成。主要是用在大、中型高压电机定子线圈主绝缘中，目前国内外大电机主绝缘的结构一般可归纳为如下四种形式：

① 有溶剂的多胶量云母带　主要应用于低压电机领域中。

② 无溶剂的多胶量云母带　多胶粉云母带对线圈绕包后可直接模层成型，也可以在罐内先抽真空除去潮气和层间空气，然后用液体静压成型。

③ 少胶量云母带　包绕线圈后在罐内真空干燥处理，浸渍无溶剂树脂漆，然后热压成型，此时云母带原含有的少量胶成分参与无溶剂树脂漆的固化反应，而无挥发物放出。

④ 整体浸渍的少胶量云母带（或白坯带）　包绕和干燥处

理后先行嵌线，然后与铁心一起进行无溶剂树脂漆的整体浸渍，热烘固化成型。该结构仅适用于 13.8kV 以下的中型汽轮发电机和交流电动机。

对于云母带中胶黏剂的要求除了良好的粘着性外，还必须满足以下性能要求：使组合成的复合绝缘具有与铜线接近的膨胀系数，保证电机运行升温时与导线膨胀的一致性，使导线与绝缘不致产生剥离；具有很高的电气强度，保证运行安全可靠并能减薄绝缘厚度；提高起始电晕电压；具有较高的常态体积电阻和热态体积电阻，低的介质损耗和吸水性，好的热稳定性以及优良的力学性能。此外还应满足一系列工艺要求，如对多胶粉云母带贮存期至少 6 个月，而在高温时能短时间固化成型。对所用的环氧无溶剂漆，要求低黏度和足够长的使用期等。

目前主绝缘所用的胶黏剂主要有环氧树脂和聚酯树脂两大类，而环氧树脂通过改性又有取代聚酯树脂的趋势。环氧树脂改性有两个途径，即采用新型的固化剂和采用新型的环氧化物。已报道的环氧树脂胶黏剂的类型很多，如用不饱和酸性聚酯作固化剂的环氧聚酯胶黏剂和以间苯二酚甲醛树脂与酸酐作固化剂的环氧酚醛胶黏剂；以环氧化热塑性酚醛树脂为基础的胶黏剂；以及用双酚 A 环氧树脂与脂环族环氧树脂为基础的混合胶黏剂等等。

根据我国桐油原料丰富的特点，在 B 级胶黏剂中较普遍采用的有桐油酸酐双酚 A 型环氧树脂胶黏剂。桐油酸酐作为环氧树脂的固化剂有许多优点，它是挥发性低的液体酸酐，易于和环氧树脂混溶，固化物的韧性较好，在较大的温度范围内能保持优良的且较稳定的介电性能。它的缺点主要是因具有长链而使固化物的刚性差，热变形温度较低。

如选用某些耐热的树脂对环氧树脂进行改性，或用某些特殊的固化剂，还可使环氧树脂胶黏剂的耐热等级达到 F 级。

环氧树脂云母制品除粉云母带以外，还有各种环氧柔软云母

板、环氧塑型云母板、环氧换向器云母板、环氧衬垫云母板以及环氧粉云母箔等，广泛地用于电机电器绝缘中。

9.3 交通工具用胶黏剂

各类交通工具（飞机、船舶、汽车等），为了减轻自重减少接头的应力集中以提高运行安全性或降低制造成本，目前都尽量采用粘接技术，用胶黏剂来代替以前的铆接、焊接和螺栓联接。在轿车生产中这种技术特征尤为明显。据日本日产汽车公司的统计，环氧树脂胶黏剂主要是作为结构胶使用，占整个汽车用胶黏剂总量的25%左右。

9.3.1 汽车工业用胶黏剂

汽车用环氧树脂胶黏剂的发展特征如下。

① 油面粘接性能提高。

② 单组分化，能在40℃下适用期为半年左右；又能在150℃左右与电泳底漆同步固化。

③ 固化前能经受磷化处理而不渗流，不渗杂电泳漆。

④ 汽车中应用复合材料的品种越来越多，要求胶黏剂的适用性强。

环氧树脂胶黏剂在汽车上的主要用途见表9-27。

表9-27 环氧树脂胶黏剂在汽车上的主要用途

用 途	被粘材料	粘接部位	典型组成
卷边、点焊	钢板-钢板	发动机罩、门、行李箱底	单组分，环氧-聚氨酯
补强	钢板-FRP	门中部、门把手	环氧树脂-偏硼酸三甲酯
	钢板-发泡材料		环氧树脂-聚酰胺
结构粘接	碳、玻璃纤维钢、生铁	驱动轴、刹车片	单组分环氧树脂原浆料
粘接密封	FRP-涂装钢板	车顶、窗框	环氧树脂-聚硫橡胶
装饰粘接	聚丙烯酸酯-聚丙烯	后背灯座	改性环氧树脂
组装	金属-摩擦片	制动器	耐热性环氧树脂结构胶
组装	金属-透镜	车头灯	环氧树脂结构胶

(1) 汽车用蜂窝夹心板用胶黏剂　蜂窝夹心板以铝箔、塑料等为蜂窝芯，采用胶黏剂粘接成许多六角型体呈蜂窝状结构，表面再蒙上铝板或玻璃纤维增强塑料的板材。蜂窝芯仅占容积比率约为10%，空气含量约占90%（质量分数），因此质量很轻，而且有很高的强度和刚性。

这种蜂窝夹心板隔热、吸收冲击力、表面平整、光滑，已是汽车及飞机制造中广泛采用的轻质材料。蜂窝芯和蒙皮粘接用胶黏剂绝大多数用可挠性的环氧树脂胶黏剂。其性能见表9-28。

表9-28　一种可挠性环氧树脂结构胶基本特性（单组分胶）

项　目		数　据
外观		白色浆状物
黏度/Pa·s		1200
固体含量/%		100
硬度(肖氏)		30
下垂性/mm		15
常态粘接强度	剪切强度/MPa	11.2
	T型剥离强度/(kN/m)	24
耐温水性80℃/6h	剪切强度/MPa	9
	T型剥离强度/(kN/m)	17.5
玻璃纤维增强板	第二道涂层剪切强度/MPa	6.2
	第一道涂层T型剥离强度/(kN/m)	22

(2) 汽车钣金折缝补强胶黏剂

① 钣金折缝用胶黏剂　采用就地聚合的PBA-P(BA-IG)，0.2～1μm的橡胶粒子分散体以及采用晶种乳液聚合制成的PBA/PMMA P(BA-IG)/P(MMA-IG)橡胶粒子分散体来改性环氧树脂，以双氰双胺和二甲基咪唑作为固化剂所制成的新型胶黏剂在汽车上已应用于钣金折缝中。这种高强度胶种的应用改变了以往繁琐的生产工艺。以前的工艺是在折缝中涂布环氧树脂胶后，再涂装底漆，在烘烤底漆的同时使环氧树脂胶最终固化。为

了保持折缝胶粘强度，中间需采用临时点焊，这个凸起的焊点以后要费很大功去修平。自从采用这种新型胶黏剂后，不再需要临时点焊，因此工艺简单又降低了成本。

② 车体补强用胶黏剂　环氧树脂型胶黏剂还用于车门钣金补强材料和外板的粘接。

环氧树脂型胶黏剂作为轿车工业用结构胶，期望着它在保持粘接强度的基础上具有一定的伸长率，这和对橡胶型胶黏剂的伸长率的要求是不同的，典型弹性环氧树脂胶黏剂的特性见表9-29。

表 9-29　典型的弹性环氧树脂胶黏剂的特性

项　目		数　据
外观		白色浆状物
黏度(25℃)/Pa·s		12 左右
固体含量/%		100
硬度		30
下垂性/mm		≤15
常态粘接强度	剪切强度/MPa	≥11
	T 型剥离强度/(kN/m)	≥24
耐温水粘接强度	剪切强度/MPa	≥9
	T 型剥离强度/(kN/m)	≥17.6
对玻璃布粘接强度/MPa	第一层涂料	≥6.2
	第二层涂料	≥5.4

我国自行研究开发的汽车折边胶黏剂，目前已在天津夏利轿车、上海桑塔纳轿车上使用，由天津合成材料工业研究所、中国科学院化学所生产。KH9530 汽车折边胶黏剂是以环氧树脂为基础的结构胶黏剂，它可以粘接多种金属及非金属材料，在轿车生产上，用作粘接轿车的车门、发动机罩和行李箱盖的钢板折边。据报道，它的性能均达到及超过国际同类产品的标准，见表 9-30 及表 9-31。

表 9-30　剪切强度比较/MPa

固化条件	德标①	KH-9520 胶	德标①	KH-9520 胶
	180℃/30min	170℃/12min	180℃/30min 230℃/10min	170℃/12min 230℃/10min
固化后 24h	16	33	14	27.5
80℃,24h 后,80℃测	13	19	13	13.1
-35℃,24h 后,-35℃测	16	23	13	23.4
DIN50 017 SFW 湿热老化循环 10 次	15	29.6	13	27.9
DIN 50 021 SS 盐雾试验 480h	15	19.2 24.4②	13	25.7②
高低温交变 20 次	14	25.3 27.4②	12	25.5②

① 德国标准 AMV 167 N30 T0001 标准。

② 电泳漆处理试片。

表 9-31　弯曲性能比较

固化条件	德标①	KH-9520 胶	德标①	KH-9520 胶
	180℃/30min	170℃/12min	180℃/30min 230℃/10min	170℃/12min 230℃/10min
固化后 24h	45	80	40	80
-35℃,24h 后,-35℃测	45	>45	30	>45
DIN 50 017 SFW 湿热老化循环 10 次	45	>80	30	>80
DIN 50 021 SS 盐雾试验 480h	45	50 100②	30	110②
高低温交变 20 次	30	80 80②	20	85②

① 德国标准 AMV 167 N30 T0001 标准,弯曲角度观察胶层开裂性。

② 电泳漆处理试片。

9.3.2　船舶安装及零件修补用胶黏剂

(1) 船舶部件安装使用胶黏剂及性能　船舶部件安装时使用胶黏剂可以简化工艺、提高质量、减轻劳动强度、缩短造船周期、降低制造成本。

船舶主副机垫片涂环氧树脂胶黏剂代替研磨。船舶主副机在

安装时必须保证轴系直线的一致性，以往是用楔形或球形垫片来固定机器，需要很多钳工研磨，很费时间。如安装 1 台 2000kW 的主机，研磨垫片与螺丝需用 320h，且劳动强度大，研磨时铁砂飞扬，严重危害工人的健康。现改用环氧树脂胶黏剂填满钢质垫片与机座间的缝隙来安装主副机，可以不用研磨。同样安装 1 台 2000kW 主机只需要 60h，大大节约了人工，减轻了工人的劳动强度。

① 胶黏剂配方（质量份）：

甲组分	E-44 环氧树脂	100
	#501 环氧树脂稀释剂	10
乙组分	#650 聚酰胺固化剂	70
	DMP-30	5
	铁粉(150～200 目)	100～200

② 性能　用环氧树脂胶黏剂安装主副机垫片，它不仅对金属有较大的粘接力，而且环氧树脂胶黏剂本身具有一定的压缩、冲击、剪切等机械强度，尤其是压缩强度作为垫片使用是足够的，曾有单位做过垫片承压 5～10 倍的压力试验，试样为不同间隙的金属垫片涂上厚度为 0.30mm 的环氧树脂胶黏剂，在最大负荷时，测得压缩变形为 0.015mm，卸去负荷后，仍恢复原来尺寸，而该压力远远小于环氧树脂胶黏剂的压缩极限强度。对于不同厚度的胶层，在受同一压力和不同压力下测其变形情况，初步得出厚度为 1mm 的环氧树脂胶黏剂层，在受 28.7MPa 压力时是不会变形的，至于超过这个压力，开始变形直至将其压碎，这个数据将在 100MPa 以上，而一般在设计安装主副机垫片时，所受全部静动负荷不会大于 20MPa，因此像这样的耐压材料，用作主副机垫片是完全可靠的。

（2）艉轴与螺旋桨用环氧树脂胶黏剂　船舶艉轴与螺旋桨的安装，过去一直采用键紧配连接，这种连接方法对艉轴与轴孔接触面要求很高，至少要求有 75% 的接触面积，并要在配合面上

每625mm^2中要有三点相靠，键的两侧要求0.05mm的塞片塞不进去。这样不仅要花费很多加工工时，而且研磨劳动强度大，效率低，修造船周期长。以一艘447.6kW拖轮为例，研磨1只铜质螺旋桨的孔，要用约150个工时。自1964年起，许多船厂对该项工艺进行大胆革新，陆续采用了环氧树脂胶黏剂安装，有的采用有键胶接，有的采用无键胶接，从根本上省去对艉轴的研磨工作，大大简化了工艺。同样一艘477.6kW拖轮仅需2～3h就够了，而且大大减轻了工人的劳动强度，缩短了修造船周期。另外还改善了艉轴的防腐蚀性能，解决了拆卸螺旋桨的困难。以往大型的螺旋桨由于海水的侵入造成锥体的锈蚀或其他原因很难拆卸，一般大型螺旋桨拆卸，顺利的要花4～8h，困难的要花8～16h，最困难的要用24h才能折卸下来。现采用环氧树脂胶黏剂安装后，只需0.5～1h就能拆卸下来。

① 配方（质量份）：

E-44环氧树脂	100	#650聚酰胺固化剂	70
#501环氧树脂稀释剂	10	石膏粉	适量

② 性能　动负荷试验和实船使用情况也都证明艉轴与螺旋桨采用环氧树脂胶黏剂安装是行之有效，安全可靠的一种方法。

(3) 艉轴与铜套粘接　船舶艉轴与铜套一般是采用过盈配合，即将铜套加热后套入艉轴上的。这种施工方法不但劳动强度大，工作紧张，费工又费时，且因加热温度难以掌握，温度过高会产生铜套破裂，温度过低或施工动作稍慢又会造成铜套套入一半后既不能进又不能退，造成报废。例如某厂在安装一艘3000t客货轮艉轴铜套时，由于铜套接触面大、散热快，就造成套到一半时再也无法套进，同时也无法拉出，造成返工，损失很大。现采用胶黏剂胶合，可大大节省工时，简化了工艺，避免了以上情况。经一系列试验后，认为这项新工艺是可行的，在一些船上实

际试用后，也证明性能良好。

典型配方（质量份）：

E-44 环氧树脂	100	#593 固化剂	23

（4）船舶零件设备的修补　船舶零件与设备由于长期接触河水与海水，会发生严重的腐蚀；或因为工作条件的恶劣产生裂缝、裂断等破坏；或长期工作产生磨损、松动；也有的是毛坯经精加工后发现疏松和气孔等缺陷；有的还会发生人为的损伤等。一般采用焊补，机械加固等方法修复。但因为各种损坏形式不同，加上船舶条件的限制，往往只能报废换新。有些零部件因为船上无备货或来不及制造而影响了运输或延长了修船周期。采用胶黏剂修补，工艺简单，时间短，成本低，因此得到了广泛的应用。

9.3.3　飞机制造用胶接点焊胶黏剂

胶接点焊具有连接强度高、密封性好、应力分布均匀、耐疲劳性好、结构质量轻、可以进行阳极氧化、生产效率高等特点，已在航空工业上广泛应用。胶接点焊工艺有两种，一种是涂胶后进行点焊；另一种是点焊后进行灌胶。

点焊灌胶示意如图 9-1 所示。

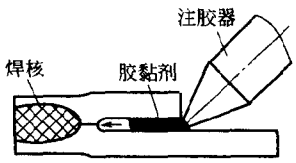


图 9-1　点焊灌胶图

能满足胶接点焊用的专门胶黏剂称为点焊胶。点焊胶除需满足胶黏剂的一般要求以外，还应满足如下要求。

① 胶黏剂应有一定的流动性，以利于涂或灌时能渗入搭接间隙，或在点焊时能从接触面内挤出（指先胶后焊者）。同时还应有较长的适用期，以便有充分的时间涂胶而不至于固化。

② 固化后的胶层有较好的耐酸、耐碱性能。

③ 对点焊金属无腐蚀作用，胶接强度高。

④ 毒性小或无毒性。

⑤ 用于先胶后点焊的胶黏剂，固化时不产生气体，否则会产生气孔或焊接时产生裂纹。

点焊胶黏剂的使用范围见表 9-32。其主要品种见表 9-33。

表 9-32 点焊胶黏剂使用范围

牌 号	J14 环氧树脂胶黏剂	#425 环氧树脂胶黏剂	E-3 环氧树脂胶黏剂
使用范围	高温点焊胶，适用于铝合金、玻璃钢	铝合金胶接点焊	铝合金胶接点焊、金属材料结构胶或灌封胶

表 9-33 几种典型的点焊胶黏剂

牌号	生产单位	组 分	固化条件	性 能					
J14 环氧树脂胶黏剂	东北石油化学研究所	# 300 环氧树脂、# 400 环氧树脂、羧基丁腈胶、缩丁醛	接触压力下，150℃，3h	使用温度 －60～150℃ 铝合金剪切强度/MPa					
				－70℃	室温	100℃	150℃	200℃	250℃
				27.0	>30.0	26.6	18	10.6	4.4
				不均匀扯离强度>5.8kN/cm(室温)					
#425 环氧树脂胶黏剂	东北石油化学研究所	环氧树脂、聚丁二烯环氧树脂、聚硫橡胶、咪唑等	25℃，24h；+140℃，3h	使用温度 －60～60℃ 铝合金剪切强度/MPa					
				－60℃		室温		60℃	
				17.6		>19.6		>19.6	
				不均匀扯离强度>4kN/cm(室温)					
E-3 环氧树脂胶黏剂	上海合成树脂研究所	环氧树脂、聚丁二烯环氧树脂、聚硫橡胶、咪唑等	接触压力，室温，12h；+70℃，1h；+100℃，3h	使用温度 －60～60℃ 铝合金剪切强度/MPa					
				－60℃		室温		60℃	
				>24.5		>24.5		>17.6	
				不均匀扯离强度≥3.5kN/cm(室温)					

9.4 机械工业用胶黏剂

9.4.1 精密机械、模具、工夹具修补胶

精密机械零件、模具、工夹具在长期使用后往往会产生磨损裂缝，有时也会因使用不当发生人为的损伤，从而影响其正常的使用。以前通常采用焊接或等离子喷涂的方法将 $NiCO_4$ 或 TiN_3 等高硬度金属合金沉结等方法来修复，要恢复到原来的尺寸和精度是很难的，费工费钱，需要高技术的技工才能修补。

自从 20 世纪 80 年代起德国、美国发明了含金属环氧树脂修补胶后，上述的修复工作变得简单而经济得多。俄国方面也将以前用于军事工业的这类胶黏剂推向了民用。典型含金属修补胶牌号及其性能对比见表 9-34。

表 9-34 国外 3 种品牌的胶黏剂性能对比

性能		DESAN Thermo	DESAN Super	DEBUKON
剪切强度/MPa	25℃	11.7～16.6	19.6～29.4	14.7～15.5
	100℃			10
	140℃			34
	150℃	1.6～2.1	2.2～2.5	
压缩强度/MPa		≥147	≥147	
工作温度范围(瞬间温度)/℃		－85～250	－85～180	－60～300
固化条件/h				
完全固化	20℃	24	24	24h 固化程度 80%
	60℃	3～4	3～4	左右 1 周后完全固化
定型	20℃	6～8	6～8	25℃,5～6
拉伸强度/MPa		29～34.3	29～34.3	
耐介质性：水、海水、碱水、汽油、机油、有机溶剂		浸渍 6 个月内无变化	浸渍 6 个月内无变化	浸渍 6 个月内无变化
维卡硬度		≤65	≤65	
机械加工方法		可切削、抛光	可切削、抛光	可切削、抛光

续表

性　能	DESAN Thermo	DESAN Super	DEBUKON
固化收缩性	基本无收缩	基本无收缩	基本无收缩
密度/g·cm^{-3}	3.0～3.1	3.0～3.1	
线膨胀系数/(1/℃)	50×10^{-6}	40×10^{-6}	34×10^{-6}
体积膨胀系数/(1/℃)	155×10^{-6}	125×10^{-6}	
导热系数/[J/(cm·s·℃)]	15.91×10^{-3}	15.91×10^{-3}	8.61×10^{-3}
体积电阻/Ω·cm	3.2×10^{12}	7×10^{14}	
介电常数(1000Hz)	12.3	7.4	
介质损失角正切(1000Hz)	0.18	0.029	
介电常数(1000Hz)	12.3	7.4	
介电强度(50000Hz)/(kV/mm)	1.1	1.1	

含金属修补胶有多种填料类型：还原铁粉、还原铜粉、石墨、陶瓷粉、铝粉等。

这些胶黏剂都能在室温下固化，但是在中等温度下(60～80℃)固化性能更好。

粘接对象为：钢-钢、钢-生铁、钢-铝、钢-黄铜-紫铜、金属-层压板、金属-混凝土、金属-陶瓷、金属-玻璃。

我国在含金属环氧树脂胶黏剂方面产品有中国科学院长春应用化学研究所研制的 Jn-2 胶、上海材料研究所研制的 GHJ-1 耐热快固铁胶泥等。

精密机械、模、工夹具修补胶在配方的设计时十分注意固化物的线膨胀系数和体积膨胀系数，使之与相对应的金属的匹配。填料平均粒度在 3～5μm，固化物能经受机械切削和抛光等处理。

9.4.2　机床维修用胶黏剂

机械工业行业中的科技人员在机床设备维修用环氧胶黏剂方面积累了很多好的配方和工艺。

例如 AR 型耐磨胶在维修表面被磨损的零件（如轴、孔、机

床导轨等）时，有较好的效果。使用以环氧树脂和无机填料为主体的双组分胶黏剂可以代替通常采用电焊、电镀、镶套工艺来恢复这些零件原来的几何形状和尺寸规格，具有工艺简单、成本低、工期短的优点。其技术指标见表 9-35。

表 9-35　AR 型耐磨胶的主要技术指标

主　要　指　标	AR-4	AR-5
外观	黏稠液体	黏稠液体
固化条件	25℃,24h+60℃,2h	25℃,24h+60℃,2h
剪切强度(铝-铝)/MPa	14.7～15.7	17.9～19.6
剥离强度/(kN/m)	5.49	4.08
布氏硬度/kPa	5.0～6.8	11.7～11.9
摩擦系数(加油 200r/min 负荷 98.1～196.2N/cm²)	0.010～0.013	
使用温度/℃	−45～120	−45～120

9.4.3　光学零件用胶黏剂

光学仪器制造过程中经常采用胶黏剂将光学零件胶接组合，物镜、目镜及其他系统往往是由两块或两块以上的透镜组成，棱镜和分划零件为了制造方便和起保护作用也采用胶接工艺。

(1) 环氧型光学胶黏剂的组成　其组成必须满足以下光学性能的要求。

a. 胶黏剂的折射率与光学玻璃折射率相近。一般 n_D^{20}[1] 1.50～1.60，有些场合要求在 1.5505～1.5520，折射率范围很小。

b. 透明度好，清洁度高，对可见光和其他要求透过的特定光谱区域（紫外、红外）少吸收或无吸收，固化后的胶层是无色或接近无色。

① 对环氧树脂的选择原则　选用无色或接近无色的精品环

[1] n_D^{20} 指在钠光照射条件下 20℃时的折射率。

氧树脂。为了便于胶接时易排除气泡选用黏度低的树脂，因此被选用的双酚 A 型环氧树脂为 E-53(#616)和 CGY-330 等。

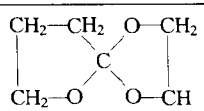
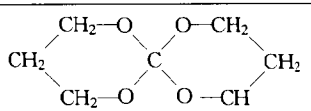
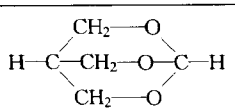
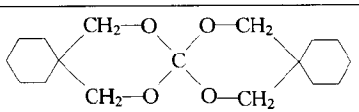
② 选择稀释剂、增塑剂的原则　由于双酚 A 型环氧树脂的折射率 n_D^{20} 为 1.6200～1.6500，高于光学玻璃的折射率。因此必须选用脂环族型环氧稀释剂和长碳链的邻苯二甲酸酯这些低折射率的化合物。被选用的化合物又必须和环氧树脂完全互溶成透明液体。

③ 选择固化剂的原则　能室温固化、无色或浅色透明液体和光学胶甲组分完全溶解，无固体物析出。长碳链胺类改性体最为适宜。

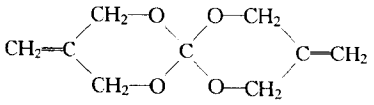
④ 膨胀聚合单体的选用　在大直径光学零件胶结，需要使固化时胶黏剂的体积收缩趋近于零，无内应力作用。

根据螺环单体在聚合时体积膨胀的现象，可以选择与环氧树脂易起加成反应的螺环醚作为膨胀单体使用。典型的几种螺环醚及聚合膨胀率见表 9-36。

表 9-36　一些膨胀性单体聚合时的体积膨胀率

膨胀性单体结构	聚合温度/℃	聚合时的体积膨胀率/%
	25	0.1
	25	2.0
	>0	1.3
	室温	4.0

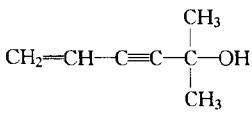
续表

膨胀性单体结构	聚合温度/℃	聚合时的体积膨胀率/%
	室温	4.5

(2) 环氧型光学胶黏剂与其他光学胶黏剂的性能对比

① 天然冷杉树脂胶黏剂　天然冷杉树脂是由松柏科冷杉类植物分泌的树汁经提纯精炼而成，属于热熔胶，是光学行业中古老的胶种。作为室内常温下使用仪器粘接用胶，它还是可以满足各种技术要求的。但是这种胶机械强度差，线膨胀系数比玻璃高两个数量级以上，在40℃以上胶层变软，粘接的光学零件中心易偏移；在－40℃以下胶层变脆，易发生龟裂而脱胶，耐溶剂和老化性也差。因此限制了它的使用范围，呈逐渐被淘汰的趋势。

② 甲醇胶黏剂　甲酸胶又名凤仙胶或卡丙诺胶，它的单体是二甲基乙烯代乙炔基甲醇，分子结构式为：



光学粘接时利用它的不饱和烯烃和炔烃在过氧化苯甲酰的引发下聚合。

甲醇胶的缺点：a. 精制分馏去除粗甲醇胶的工艺复杂；b. 胶层脆性大，不耐震动；c. 甲醇胶单体聚合成高分子是通过加成聚合反应来完成的，因此固化时收缩非常大(12%～15%)，致使胶接接头内应力很大，有时会引起光学零件变形，质量变坏；d. 对紫外光敏感，甲醇胶聚合温度超过80℃，胶液会呈现黄绿色，吸收紫外光后颜色由浅逐渐变成棕红色，光谱透过率随存放时间逐渐下降，不能用作透紫外光学零件的粘接，因此这种胶黏

剂也在光学行业中被冷落了。

③ 环氧型光学胶的优点

a. 环氧树脂是通过环氧基团的开环聚合而固化的，是合成树脂中固化体积收缩率较小的一种。

环氧树脂型光学胶配制时采用了增韧剂或增塑剂及长碳链柔性固化剂，胶层弹性模量小，这样就使环氧树脂型光学胶内应力小，被粘接的光学零件不会变形质量不损坏。若采用膨胀体单体和环氧树脂一起固化，可以使固化过程中的体积变化趋近于零。

b. 环氧树脂光学胶能在－65～80℃的范围内使用。

c. 固化后的环氧树脂有优异的耐水、防潮和耐介质性，可以在严酷的条件下保持光学零件组合的稳定性。但是环氧树脂型光学胶固化后拆胶较困难。

(3) 典型的光学胶黏剂的指标与性能

① #650 光学胶黏剂的组成　#650 光学胶黏剂甲组分由低分子量环氧树脂、环氧树脂稀释剂、增塑剂等组成，其技术指标见表 9-37。

表 9-37　#650 光学胶黏剂甲组分技术指标

项　目	指　标
外观	浅黄色透明液体(色泽不溶于 5×10^{-3}%)重铬酸钾水溶液的颜色
净度	在投射光线下用 6 倍放大镜观察，每 5ml 产品中可见轻尘不超过 5 个
折射率(20℃)	1.5000～1.5520
环氧基含量/%	17～20(即环氧值 0.395～0.465)
黏度(20℃)/mPa·s	30～50

#650 光学胶黏剂乙组分　#651 聚酰胺：浅黄色黏稠透明液体，胺值 400±20。

配料质量比　甲组分:乙组分＝10:2～3

光学行业中，将不同的固化剂和#650 甲组分配合所立牌号

见表 9-38。

表 9-38　光学行业中所立牌号的光学胶黏剂组成

牌　号	组　成	配比/质量份	特　性
GHJ-1	#650 甲组分 #651 聚酰胺	10 2～3	固化剂毒性小，胶层有弹性，但色泽较深
GHJ-2	#650 甲组分 β-羟乙基乙二胺	10 1～1.5	固化剂色泽浅，但对湿气敏感
GHJ-3	#650 甲组分 乙二氨基代丙胺	10 1～1.2	固化剂为化学试剂，色泽浅，但胶层耐热性较差
GHJ-01	#650 甲组分 J-207 固化剂	10 3.7～3.9	固化剂是长碳链脂肪胺，色泽浅，胶层有弹性
GHJ-4	#650 甲组分 #593 固化剂	10 2.3～2.5	固化剂色泽浅，黏度低，易混溶，胶层富有弹性

② #650 胶的性能

a. 折射率 n_D^{20}

材　料　名　称	折　射　率
#650 光学胶黏剂(甲组分)	1.5472
#651 聚酰胺(乙组分)	1.5152
上述两者 10:2.5(质量比混合)	1.5433～1.5437

b. 可见光透过率　用分光光度计测几种光学胶黏剂对可见光透射的影响见表 9-39。

表 9-39　几种光学胶黏剂可见光透过率

波长/nm	透　过　率/%		
	冷杉胶	甲醇胶	#650 光学胶黏剂
400	89.1	87.9	88.7
450	90.0	89.8	90.0
500	90.5	90.5	90.8
550	91.0	91.0	91.2
600	91.0	91.0	91.5
650	91.0	91.0	91.5
700	91.2	91.2	91.5

#650 胶在可见光范围内透射性和甲醇胶基本相同，甚至稍好一点。这给#650 胶在某些方面代替甲醇胶以改善某些性能提供了可能性。

c. 粘接强度

胶黏剂配方：#650 甲组分:#651 聚酰胺＝10:2

固化工艺　60℃保温 18h

粘接强度测定结果见表 9-40。

表 9-40　#650 胶的粘接强度

粘接对象	拉伸强度/MPa	剪切强度/MPa	粘接对象	拉伸强度/MPa	剪切强度/MPa
玻璃-玻璃	9.4		玻璃-$4J_{45}$	7.6	—
石英-石英	12		玻璃-#45 钢	＞10	10
石英-$4J_{32}$	9.5		铝-铝	30	12.5

注:无论是玻璃与玻璃,还是玻璃与金属的粘接,在作拉伸试验中都是玻璃破裂而胶层完好。

d. 高低温性能　为了满足光学仪器使用环境温度的要求，作了高低温下胶层的稳定性试验。#650 胶的高、低温性能见表 9-41。

表 9-41　#650 胶的高、低温性能

试　验　条　件	试验结果	试　验　条　件	试验结果
(80±2)℃保温 4h	胶层完好	－60℃保温 4h	胶层完好
(100±2)℃保温 2h	胶层完好	－90℃保温 2h	胶层完好
(128±2)℃保温 2h	胶层完好		

e. 耐介质性能　试验结果见表 9-42。

③ 零膨胀系数光学胶黏剂的应用　中国科学院南京天文仪器厂在 1987 年就发表文章，报道了采用零膨胀系数光学胶黏剂制造 ϕ2.16m 反光望远镜。该望远镜在观察使用时副镜的镜面朝下，设计者采用了吊挂式支撑结构，副镜与支承机构连接采用胶黏剂粘接，副镜的直径为 730mm、厚 100mm、质量 200kg，其

表 9-42 试验结果

试验项目	试验条件	试验结果
耐水性	室温下于蒸馏水中浸泡 1 年	胶层无变化
耐溶剂性	酒精中浸泡 4 个月	胶层无变化
	酒精-蒸馏水(1:1)中浸 1 年	胶层无变化
	10%丙酮中浸泡半年以后	胶层才开脱
	80%乙醚:20%乙醇液中 4h	胶层无变化
耐潮性	20℃下相对湿度 94%中放 4 个月	胶层无变化

注:试验是将粘接后的光学零件放在各种介质中进行观察。

材料为超低膨胀系数的微晶玻璃，副镜背面有 9 个 ϕ45 的沉头孔，它们与相应连接镜室的 9 个铟钢块粘接，要求粘接固化后无内应力产生，检测应力的精度达到光学波长级灵敏度。由此可见该副镜不能使用一般的光学胶黏剂。

虽然环氧树脂的固化体积收缩率是聚合物中较小的一种，但一般仍有 2%左右的收缩。例如，用二亚乙基三胺固化剂和 E-51 环氧树脂组成的胶黏剂粘接玻璃，有 12MN/m^2 内应力存在，由于副镜的直径为 730mm，粘接产生的内应力必将改变大型光学镜面(ϕ2.16m)的光学精度，降低仪器使用性能。

零膨胀系数光学胶黏剂的设计原理是胶黏剂固化时产生的体积收缩，是因为预聚体或单体彼此间吸引的是范德华力，因此反应变成了化学键，后者比前者作用范围小，体积发生收缩。

1978 年美国化学家 W.J.Bailey 首先发现了螺环醚开环反应后化学键键长超过范德华力作用距离，此聚合物体积发生了膨胀。他于 1984 年 8 月又提出了膨胀聚合的新观点：当螺环醚聚合时，体积不但不收缩反而膨胀，而且通过调整聚合温度，还可以做到使聚合物体积与单体相比较，不增不减，即收缩率接近零。

零膨胀系数光学胶黏剂就是运用了螺环醚开环反应发生体积膨胀的原理来补偿环氧树脂固化体积收缩，从而达到无应力产

生，体积收缩趋近于零的效果。

（4）安全夹层玻璃灌封用胶黏剂　公共场所用的玻璃门玻璃屏风，高层建筑用的窗玻璃，为了安全起见应该使用安全夹层玻璃。安全夹层玻璃通常的结构是二层玻璃中间夹一层聚乙烯醇缩丁醛膜。这种工艺适宜于制造通常幅面和几何形状不太复杂的玻璃件。

特大幅面和几何形状复杂的夹层安全玻璃就不能用上述工艺了，因为聚乙烯醇缩丁醛薄膜的幅面有限，几何形状复杂的玻璃制件经受不起热压成型。这时光学透明胶能不受此限止，又可以在现场成型。555-V 型是典型的灌封用光学透明胶黏剂，其技术指标及性能见表 9-43。

表 9-43　555-V 型光学透明灌封胶黏度技术指标

组分	外　观	黏度/mPa·s（25℃）	配料比（质量份）	可见光透过率/%	n_D^{20} 折射率	剪切强度/MPa
甲组分	无色透明	800	100	>90	1.55～1.57	玻璃-玻璃
乙组分	淡黄透明	40	50			≥20

（5）光敏型光学胶黏剂　光敏型光学胶黏剂由光敏树脂、光敏剂、二丙烯酸酯、阻聚剂等组成，它在紫外线照射下在几秒至 1min 内就能固化。

① 胶黏剂的组成　光敏树脂有丙烯酸双酚 A 型环氧酯及丙烯酸六氢邻苯二甲酸环氧酯。

② 几种光敏型光学胶黏剂的性能　下述几种光敏型光学胶黏剂均具有无色透明、光学性能优良、应用方便、固化速度快的特点。可应用于透镜和透镜、棱镜和棱镜的胶接，也可胶接其他光学透明塑料，如聚苯乙烯、PMMA、聚碳酸酯以及用激光处理的铝箔夹心、闪光玻璃的制造。其主要性能见表 9-44～表 9-46。

表 9-44　GBN-501 和 GBN-502 的主要性能

项　　目	GBN-501	GBN-502
外观	无色(或微黄色)	无色
清洁度	合格	合格
折射率 n_D^{20}(液)	1.5288	1.5308
折射率 n_D^{20}(固)	1.5550	1.5488
固化收缩率/%	4.09	6.2
线膨胀系数/(1/℃)	547.5×10^{-7}(22～25℃)	936.1×10^{-7}(22～45℃)
压剪强度/MPa	18.50	9.3
透过率(白光)/%	>88	>87
应力	1 类	1 类
光圈	件一　$N=2;\Delta N=0.3$ 胶接 25 件光圈无变化 件二　$N=5;\Delta N=0.5$ 胶接 42 件均符合技术要求	
耐高低温性能	① 件一　±60℃ 5 个循环、-60℃和 80℃ 5 个循环后胶层无变化 件二　±50℃ 7 个循环后胶面、光圈无变化 ② 高温　160℃ 胶层无变化 低温　-70℃ 不脱胶	+60℃ -50℃ 未脱胶
耐溶性	① 醇醚混合液　3h 无变化，5h 倒边处有个亮点 ② 无水乙醇　5h 无变化	水　24h 未脱胶
老化性能(相对湿度 98% ～ 100%，时间 100h)	5 块样品中 3 块无变化，2 块边缘轻微脱胶	
工艺性能	紫外光照 2～5min，60℃，固化 6h	
贮存期	1 年半以上	2 年以上

表 9-45　GGJ-1、GGJ-2 的性能

项　　目	GGJ-1	GGJ-2
外观	浅色透明液体	浅黄色透明高黏稠固体
折射率 n_D^{20}	1.505～1.524	1.54～156
酸值/(mg KOH/g)	1～1.5	1.0～2.0
运动黏度(50℃)/(m^2/s)	$(2.18\sim3.18)\times10^{-4}$	—
收缩率/%	4～6	2～4
压剪强度/MPa	9.6(K_0 玻璃粘接)	13.7
拉伸强度/MPa	11.5	—
针入度/(1/10mm)(50g 荷重,20℃,5s)	—	105～108
透光率/%	>90	>90
贮存期/年	1	1

表 9-46　Photobond 和其他胶的剪切强度比较①/MPa

项　　目	Photobond	单组分环氧胶	双组分环氧胶	单组分丙烯腈胶	双组分丙烯腈胶
固化条件	汞灯 5min	160℃,30min	25℃,72h	25℃,24h	25℃,24h
室温	8.95	7.86	4.73	3.03	3.40
浸在 50℃水中 48h 后	8.25	6.07	1.65	0.0	0.0
在老化箱中 50h 后	9.26	8.25	5.64	1.65	0.0
100h 后	8.96	9.00	1.50	0.0	0.0
500h 后	10.02	8.54	0.0	0.0	0.0
室温	8.83	4.89	6.67	4.89	3.82
50℃水浸 48h	6.05	6.97	1.29	0.0	0.0

① 汞灯　900W,波长 365～3663nm;试样与光源距离 20cm;胶层厚 0.05mm;拉伸试验速度 50mm/min。以上数据均为 3 次试验的平均值;两块玻璃板胶接总厚度 10mm(每块 5mm)。

第 10 章　环氧树脂浇铸料及反应注射成型

环氧树脂以各种形式（液态的或固态的）供环氧树脂成型材料使用。适用的成型方法有浇铸、压缩成型、传递成型和注射成型等。一般液态环氧树脂体系适用于浇铸，固态环氧树脂体系适用于其他成型方法。成型材料用作电子、电气部件的封装、灌封、浸渍或制造电气绝缘结构件，也可以利用其优良的机械性能制做一部分工装夹具和光弹材料中。

液态成型材料由环氧树脂、固化剂、填料、脱模剂、颜料和其他添加剂组成。环氧树脂一般采用 DGEBA 树脂，有些特殊场合也用到脂环族环氧树脂，如要求耐漏电痕性和耐候性场合。这类液态成型材料主要应用于线圈整体浸渍和浇铸等。

环氧树脂浇铸品有很优越之处：它能使电器零件完全密闭、防火、防潮、防霉、耐腐蚀、耐热、抗寒、耐冲击震动和收缩率小等。在电器制造中主要用于电容器、电阻、电视机和变压器等方面。由于环氧树脂浇铸件的结构柔韧、耐久，减轻了质量。被浇铸的电器设备在潮湿的海岸地带或各种特殊环境中均能使用，同时还大大延长了设备的使用寿命。电子系统的零件可以缩合装配在一个简单的浇铸件内，省去了单个装配附件，又防止了系统操作的不灵敏性。但是，环氧树脂应用于浇铸方面仍存在一些缺点，如冲击强度较差，使用应用受到一定的限制。然而可用一种增韧剂来补救，增韧剂可使铸件的冲击强度、弯曲强度显著提高，另外还可解决高温固化的难题。

10.1 电气装备用浇铸料

随着发电站向着大电流高压方向发展对输变电设备的绝缘要求更高，从而使环氧树脂的干式、整体绝缘结构和全密封工艺在电力互感器、变压器、绝缘珠等产品上得到普遍的推广。单件浇铸量从几十千克增加到了几百千克，生产方式也更为专业化。为了提高生产效率，节省能源，一些新的浇铸工艺，如压力凝胶法（PC 法）、自动压力凝胶法（PAC）、自动脱模凝胶法（CMRD）等得到了应用。这些工艺要求环氧树脂体系要有更好的工艺稳定性，例如，黏度、适用期、凝胶时间、固化速度等。这些除涉及到固化体系的化学结构、反应活性之外，还与杂质离子含量有很大的关系。例如环氧树脂中的钠离子含量达到 200×10^{-6}或氯化钠含量达到 1000×10^{-6}可使环氧树脂桐油酸酐系统胶化降到无法使用的地步。离子杂质对固化产物的高温电绝缘性、介质损耗角正切值（tgδ）影响也很大。浇铸件的大型化、嵌件的复杂化给制品的防开裂带来了难度，在配方设计和工艺中选择时尽可能减少内应力的产生，因此同样是液态环氧树脂-液态酸酐-叔胺-填料的体系也有千变万化。

用环氧树脂作为绝缘材料起源于欧洲，直到 1958 年 Imhof 设计成功称为 DURESCA 的 110kV 固体绝缘开关装置后，奠定了它在电站设备中作为主要绝缘材料的地位，至今还没有一种材料能撼动其地位或替代它。

我国从 20 世纪 60 年代中期开始使用环氧树脂浇铸电力互感器、绝缘套管、高压开关、绝缘珠等，走过了气体断路开关（GIS）到固体断路开关（SIS）的道路。大都市人口密度大，用电量大，变电所的容量越来越大型化，油浸式变压器体积又大又重，已逐渐被用环氧树脂浇铸成型的干式变压器所取代。如今 550kV 的输变电设备也实现了体积小、容量大和高可靠性，其

中环氧树脂浇铸成型起到了关键的作用，而且在户外绝缘材料的应用技术上也已经突破。

10.1.1 环氧树脂浇铸绝缘料、浇铸工艺及影响因素

典型的环氧树脂浇铸绝缘材料的性能，见表 10-1。图 10-1 和图 10-2 分别列出了环氧树脂浇铸的典型工艺及设备。

表 10-1 环氧树脂浇铸材料的性能

项 目	介电强度 /kV·mm^{-1}	电阻/Ω	耐电弧性 CTI	弯曲强度 /MPa	压缩强度 /MPa	冲击强度 /MPa	热变形温度/℃
环氧/石英粉浇铸料	24	2×10^{13}(常态) 2×10^{13}(浸水 24h)	200	120	160	30	100

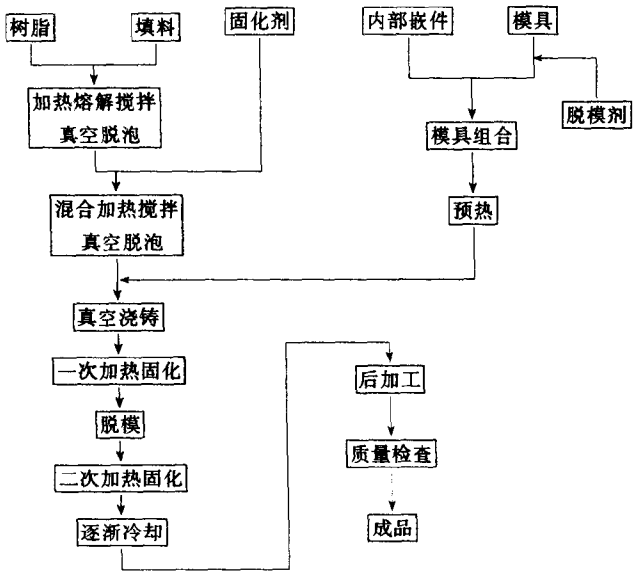


图 10-1 环氧树脂浇铸制造工艺流程

环氧树脂浇铸料是一多组分的复合体系，它由树脂、固化

剂、增韧剂、无机粉末填料等组成，对于该体系的黏度、反应活性、适用期、放热量等都需要在配方、工艺、铸件尺寸结构等方面作全面的设计，做到综合平衡。其影响因素主要有以下。

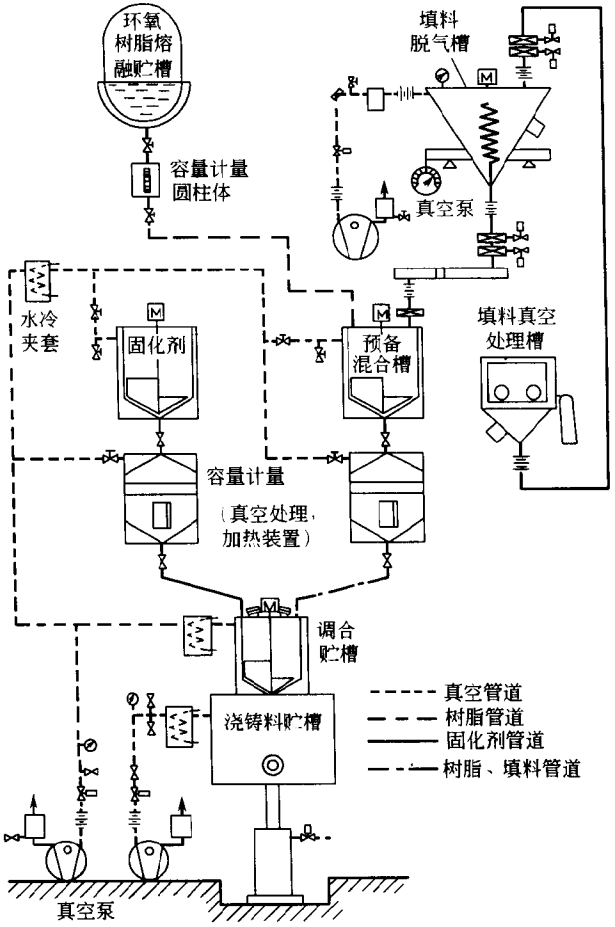


图 10-2　典型真空脱泡浇铸工艺装备图

(1) 黏度　从容易浇铸和脱去气泡的角度来考虑环氧树脂浇铸

料的黏度要越小越好，通常操作时黏度高达40Pa·s时，便无法浇入模具，但环氧树脂浇铸料中填料是必须加入的，因为它是提高环氧树脂固化物的硬度、热导率，降低线膨胀系数，降低产品成本的主要手段。如果浇铸料黏度太小，填料就容易发生沉淀。当填料严重沉淀时，固化物呈不均匀状态，在冷热交变中就会发生开裂。从大量的实验中得出经验数据，环氧树脂浇注料凝胶临界时，硅微粉填料就不可能发生沉淀了，此时的黏度在85Pa·s左右。

（2）反应活性和适用期　环氧树脂浇铸件都希望无气泡、气隙和裂纹存在，导致残留气泡和气隙的原因是大量填料的加入带入了空气及树脂中低分子量挥发物的存在。后一个原因可以在树脂制造中排除。前一个问题可以在浇铸工艺中用延长真空脱泡时间来解决。

气泡上升速度和粒子沉降速度可以用斯托克斯公式表示：

$$U = g(d_p - d_g)D^2/18\eta$$

式中　U ——粒子沉降速度；

g ——重力加速度；

d_p ——粒子密度（这里是指空气密度为0）；

d_g ——浇铸料液体密度；

D ——气泡直径；

η ——浇铸料黏度。

从上式可以得出，若要去除浇铸料中的气泡，浇铸料应保持较长时间的低黏度。用抽真空的方法来扩大气泡的直径以加快脱泡的速度，所以要求浇铸料的反应活性在脱泡温度下很低，有较长的适用期。

反应活性大的酸酐和环氧树脂起固化反应时必然放热量大，局部过热就会造成浇注件中保留热应力，有可能造成裂纹或形成树脂与工件的界面气隙，同时环氧树脂的活性和残留碱含量也是影响因素。因此在选择酸酐时，应注意酸酐基的含量和尽可能小

的游离酸的品种。此外浇铸温度也是适用期的主要影响因素。反应速度可用下列公式表示：

$$K = K_0 e^{-E_1/RT}$$

式中 K ——反应速度；

K_0 ——频率因素；

E_1 ——反应速度所表现的活化能；

R ——气体常数；

T ——绝对温度。

环氧树脂浇铸料在某一温度下随着时间的延续，固化反应的深入，黏度将增大，其规律遵循以下公式：

$$\eta_t = \eta_0 E^{KT}$$

式中 K ——反应速度；

η_t ——时间 t 时的浇铸料黏度；

T ——浇铸料反应的时间；

η_0 ——浇铸料初始黏度。

从以上两个公式中可知：树脂和固化剂的活性是浇铸料适用期的主要影响因素。

环氧树脂和酸酐的反应是放热反应，因此要控制模内的放热温度，就得降低初始固化温度，并加入一定量的粉末填料以增大浇铸料的热导率，同时尽可能地减薄浇铸厚度，这对消除或减少热应力是极有效的。

环氧树脂-酸酐体系在固化反应的同时，体积开始收缩，到达开始凝胶时，如果没有浇铸料来做充分补充，就会因体积收缩有气隙和内应力产生，因此此时进行加压凝胶（PC）对消除上述弊病很有效。

环氧树脂浇铸件产生内应力另一个主要的原因是固化物与金属嵌件、包封件的膨胀系数不同造成的，特别是在界面处，而消除和

降低浇铸固化物的潜性内应力是提高铸件抗开裂性的重要措施。

为了提高浇铸件的各项性能可以采用以下配方设计方案。提高耐热性，可以通过掺混提高交联密度的树脂体系；为了改善树脂的耐开裂性，配方中可选用长碳链的脂肪酸酐（如聚壬二酸酐等）以及特殊的填料等。

由于电气绝缘浇铸件中都镶嵌着铜、铝导体、线圈、铁芯等，环氧树脂和上述金属的膨胀系数不同，如果配方和工艺设计、操作不当的话，浇铸件内部就会有应力存在最后导致开裂。此外一旦固化反应控制不当或填料粒度分布不均，会造成环氧树脂固化物体积收缩，产生孔隙、气泡，这会降低耐漏电痕迹性。

10.1.2 六氟化硫断路器拉杆和绝缘筒的制造

真空浇铸应用最典型的实例是制造 SF_6 断路器的拉杆和绝缘筒，它们除了要求具有高绝缘性能和抗腐蚀性外，还要承受冲击负荷和十几吨拉力下浇铸件不分层、不开裂。

作为电气绝缘浇铸用的环氧树脂组成见表 10-2。

表 10-2 电气绝缘浇铸用环氧树脂的组成

种类	材 料	使用目的	注意事项
树脂	固体双酚 A 型环氧树脂	一般性用	环氧值
	液体双酚 A 型环氧树脂	提高生产效率采用加压凝胶法	
	脂环族环氧化物	户外使用耐热性提高	耐开裂性
填料	石英粉	一般用	不纯物和反应性
	熔融石英	耐开裂性提高	碱性不纯物
	氧化铝	耐电弧 SF_6 气体绝缘开关	粒度分布
	白云石	耐电弧 SF_6 气体绝缘开关	
	三水氧化铝	提高耐漏电痕迹性	耐开裂性
	硅烷处理石英粉	提高耐湿性、耐候性	
	锆石堇青石	提高耐开裂性、耐热性	粒度分布

续表

种类	材　料	使用目的	注意事项
固化剂	四氢苯酐	一般用	游离酸的浓度
	六氢苯酐	提高耐漏电痕迹性	
	甲基六氢苯酐	使化学反应缓和降低放热量	
其他助剂	固化促进剂	短时期内固化和脱模	防止过度放热
	着色剂		
	活性稀释剂	降低黏度	耐热性、机械强度下降

LW-200kV 六氟化硫高压电器的提升杆环氧浇铸件配方及制品性能见表 10-3 和表 10-4。

表 10-3　浇铸件配方（质量份）

编号	E-31 环氧树脂	HK-021①	SiO_2	Al_2O_3	$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$
1	100	65		120	
2	100	65	200		
3	100	65		20	180
4	100	65	250		

① HK-021 系甲基四氢苯酐异构体共溶物。

表 10-4　浇铸件机械、电气绝缘性能

编号	冲击强度 /(J/cm²)	弯曲强度 /MPa	马丁耐热 /℃	线收缩率 /%	表面电阻 /Ω	体积电阻率 /Ω·cm	tgσ
1	1.47	124	99	0.37	2.8×10^{13}	1.7×10^{15}	0.018
2	1.67	135	98	0.31	2×10^{14}	1.5×10^{15}	0.015
3	1.40	134	110	0.32	2.5×10^{14}	2×10^{15}	0.014
4	1.75	133	98	0.29	3.3×10^{14}	3.5×10^{15}	0.013

10.1.3　干式变压器浇铸料

环氧树脂浇铸的干式变压器由于具有难燃、不爆、不污染环境、体积小、质量轻、运行噪声小等优点，在高层建筑、车站、机场、地铁等人口密集处已获得广泛的应用。薄绝缘型干式变压器在我国产量最大，它的绝缘结构采用玻璃纤维方格布或玻璃纤

维毛毡作填料，经高真空除湿脱气，在模具中用环氧树脂真空浇铸成型。浇铸好的线圈机械强度高，耐热循环和热冲击性能好，不易开裂，由于绝缘层薄（仅1～2mm），散热好，变压器中填充物的80%是玻璃纤维，具有较好的阻燃性。它要求浇铸料黏度低，能浸透玻璃纤维，挥发分低，使用期长，固化产物韧性好。

我国以前采用美国3M公司的配套环氧浇铸料，据报道，目前已研制成功干式变压器专用料。它们的主要成分为树脂组分：E-51环氧树脂和增韧剂按比例配制而成（称为FM-06树脂）；固化剂组成：由桐油酸酐和甲基四氢苯酐配制而成。FM-06树脂组分指标见表10-5。

表10-5　FM-06树脂组分的指标

项　目	环氧值(100g)/mol	黏度(25℃)/mPa·s	有机氯(100g)/mol	挥发分/%（质量）
指标	0.46～0.48	6000～9000	<0.001	<0.2

这种专用料与瑞士Ciba公司料的性能对比见表10-6。

表10-6　专用料与Ciba（瑞士汽巴公司）料的机电性能对比

测　试　项　目	浇铸专用料（无填料）	浇铸专用料（有填料）	Ciba料(无填料)
弯曲强度/MPa	98.2	105	133
冲击强度/(kJ/m^2)	20.3	10.6	9.68
热变形温度/℃	92	126	101
电气强度/(MV/m)	18.8	24	22.8
介质损耗因数	6.4×10^{-3}	2.3×10^{-2}	1.8×10^{-2}
相对介电常数	3.4	3.9	3.8
体积电阻率/Ω·m	8.2×10^{13}	9.1×10^{12}	3.6×10^{13}
表面电阻率/Ω	7.3×10^{15}	2.7×10^{14}	4.1×10^{15}

国内外几种薄绝缘干式变压器环氧浇铸料性能对比见表10-7。

从表10-6和表10-7性能测试结果可见，我国干式变压器专用浇铸材料与国外水平相当，可满足使用要求。

表 10-7　薄绝缘干式变压器浇铸料应用配方、工艺及固化物性能对比

有关性能		Ciba Araldite f 树脂配方		CER 5207 树脂配方	FM-06 树脂 + MAC-2 酸酐配方	
原料黏度(25℃)/mPa·s	树脂	9000～13000		11000～13000	6000～10000	
	固化剂	150～230		40～50	300～1000	
	促进剂	800～2000		50～80	2000～4000	
	增韧剂	50～110		—	—	
浸渍料配方/质量份	树脂	100		100	100	
	固化剂	100		90	90～100	
	促进剂	1		9		
	增韧剂	5				
配方料工艺性能		60℃ 时 80～110mPa·s，5～7h 后 1500mPa·s，80℃ 时 30～40mPa·s，2～2.5h 后 1500mPa·s		60℃ 时 60mPa·s，7.5h 后 140mPa·s，80℃ 时约 45mPa·s，5h 后 1500mPa·s	80℃ 时 53mPa·s，2.5h 后 69mPa·s，4.5h 后 88mPa·s	
脱泡浸渍工艺条件		0.01～0.1MPa 余压，60～80℃ 脱泡 0.5～3h；0.1～0.4MPa 余压真空浸渍		各组分单独预热（60℃）60～120min，60℃ 真空混合脱气 15min，65℃ 真空浇铸	70～80℃ 脱泡 30～60min（真空度 0.099MPa）后，80～85℃ 真空浸渍	
固化工艺条件		80℃ 8h + 130℃ 8h		80℃ 6h + 100℃ 4h + 120℃ 4h + 140℃ 4h	110℃ 16h + 125℃ 6h	
固化物性能	性能	加填料	无填料	无填料	加填料	无填料
	弯曲强度/MPa	110～120	130～150	120～130	110～140	100～120
	冲击强度/(kJ/m²)	10～12	18～25	20～27	11～12	18～26
	$\rho v \times 10^{16}$/Ω·cm	1.00	—	1.00	0.82	1.00
	HDT/℃	马丁耐热 80～90DSC 90～100	马丁耐热 80～90DSC 95～105	T_g120～130	100～130	83～90
	电气强度/(kV/mm)	18～20	16～20	18～20	>20	18～20
	tgδ	0.02～0.03	0.003～0.004	—	0.02～0.03	0.006～0.007

10.1.4 其他电气装备用环氧绝缘浇铸料

环氧树脂绝缘浇铸料在其他电气装备中也有着十分广泛的应用领域。详见表 10-8。

表 10-8 环氧树脂浇铸料在电气装备用的应用

应用种类	树脂	填料	系统电压/kV	环境
电缆附件				
(1)变压器用	Ea	SiO_2	220 及以下	油内
(2)直流电缆	E	SiO_2	600 直流	油或 SF_6
(3)充油电缆				
终端	E、Ea	SiO_2 或水合氧化铝	63～500	户内、油、SF_6
	E、Ed	SiO_2	35 及以下	户内、油
	Ea、Ed	SiO_2	500 及以下	户外
油浸纸	Ed、Ec	SiO_2 或玻璃纤维	10 及以下	户外、户内、地下
塞止盒	Ea	SiO_2	220 及以下	地下、井下
绝缘及直线连接盒	E、Eg	SiO_2 或玻璃纤维	220 及以下	地下、井下
(4)交聚聚乙烯电缆				
终端	E、Ea	SiO_2 水合氧化铝，玻璃纤维	63～220	油或 SF_6
	Ea、Eg	SiO_2、玻璃纤维	63～220	户外
绝缘、直线接头	Ea、Eg、E	SiO_2 或玻璃纤维	63～220	地下、井下
(5)过渡、T 型接头	Ea、E	SiO_2	63～110	地下、井下
(6)导引电缆	Ed	SiO_2	63～220	地下、户外、户内
绝缘子				
(1)拉杆支持式	Ea、Eg	SiO_2 水合氧化铝	220	户内
(2)盆式	Ea	水合氧化铝、SiO_2	220 及以下	户内
(3)柱式	E、Ec	SiO_2、玻璃纤维	35 及以下	户内
(4)悬式	Eg、Ec	SiO_2、水合氧化铝、玻璃纤维	500 及以下	户外
悬式	E	无	15	户外
断路器				
(1)真空	E	水合氧化铝	10	户内
(2)SF_6	E	水合氧化铝	35	户内
变压器				
配电	E、Ea	SiO_2、玻璃纤维	35	户内
互感器				
电压	Ea、Eb、Ec	SiO_2 水合氧化铝	35 及以下	户内、户外
电流	Ea、Eb、Ec	SiO_2 水合氧化铝	35 及以下	户内、户外

10.2 工装模具用环氧树脂浇铸料

利用液体环氧树脂能随意流动可浇铸、可涂覆的特点，以及固化物体积收缩小、尺寸稳定、具有较高机械强度的特点，部分替代金属能制造出一系列成型模具。其优点如下。

(1) 制作周期短，1～7 天能完成。

(2) 成本低、不需要车、钳、刨、铣等工艺，减少设备投资。

(3) 对操作者技术要求比机械加工低。

(4) 机械强度虽比金属模具低，但比石膏模具高得多。

(5) 质量轻、耐腐蚀。

这种工艺特别适宜生产大型飞机拉伸、张伸成型模及汽车的新车型用的一系列模具。

10.2.1 铸造模具用环氧树脂浇铸料

用环氧树脂制造铸造模具，具有特殊的形状稳定性强度、耐磨性，便于改型或修理，而成本却与木模相接近，加工比木质更容易。环氧树脂铸造模具良好的热稳定性、低的吸潮性、尺寸精度高、保管容易、不会发生虫蛀。

为了使铸造模具具有突出的冲击韧性和高强度的边缘，均采用环氧树脂和聚氨酯树脂两种材料相配合。室温能固化，固化周期一般为 2～3 天。

环氧树脂模板及一个高效的模型更换系统，使非常经济地生产出具有严格质量要求和高精度特点的铸件成为可能。

10.2.2 金属薄板成型用环氧树脂浇铸料

用环氧树脂制造金属薄板成型模具的优点在现代工业中已被公认。尤其在飞机、汽车工业中应用环氧树脂模与钢模相比，只需最少设备及用钢模几分之一的时间。对制造样机、样车以及仅需数千件零件的金属薄板成型件是最为经济的，它还可以作为过渡应急所需的模具材料，已广泛应用于深拉延模、落锤模及冲击

模的制造。

制造过程采用分层填充和芯体加表层面两种方法。实际上这两种方法都可用于制作深拉延模具，而对于落锤模具通常只用芯块加表面层法制作。

10.3 光弹测试材料用环氧树脂浇铸料

光弹性应力分析方法是飞机、舰艇、地下工程水工结构、导弹、火箭、大型建筑物结构强度分析的重要测试手段，光弹性材料是其中重要配件。

环氧树脂的浇铸体受力后具有“记忆性”，可以用光学仪器来观察、测量受力前后的干涉条纹的变化，从而可分析出建筑和机械结构合理与否，因此环氧树脂是常用的光弹性材料。光弹性材料在设计配方和浇铸固化工艺时尽可能产生小的应力，由于要求全透明，对于减少固化体积收缩和应力的最常用的手段添加填料是不能采用的，因此在这种精密浇铸中需要采取特殊的配方和工艺，方能制得复杂的三维立体光弹性模型及贴片、棒料、块体。

10.3.1 树脂的选择

为准确地模拟各种原型的条件以提高光弹试验的质量，选择合适的树脂及品种是首要的问题。从双酚 A 型环氧树脂固化物来看它是体型三向交联网状高分子，它的热力学性能只有玻璃态和高弹态，在高温下不出现黏流态，其光学灵敏度高、固化收缩小，树脂固化前在室温下为液态，加热后黏度变稀，很容易浇铸成型，固化后时间边缘效应和光学蠕变较小，因而非常适于做光弹试验的模型材料。液态双酚 A 型环氧树脂品种也有数种，以酸酐为固化剂的浇铸体系，从希望其黏度小、易排除气泡角度出发应该选用 E-44 环氧树脂，而 E-51 环氧树脂虽然黏度小，但是本身羟基含量不足，且挥发分稍大。

对于树脂的质量要求色泽浅、透明度高、挥发分小、无机械

杂质及有机氯值、无机氯值低。

10.3.2 改性树脂

环氧树脂固化物的力学性能与它所形成的交联密度有关，交联网络越紧密，材料的弹性模量越高；反之交联网络越稀疏，材料的弹性模量越低，材料的光学常数也随之发生变化。因此为了调节环氧树脂固化物冻结弹性模量，必须加入能与环氧树脂完全溶解且有增韧效果的改性剂。

10.3.3 固化剂

早期均采用顺丁烯二酸酐作固化剂，我国光弹性材料界目前还有一些单位沿用这种旧配方。甲基四氢苯酐及衍生物，异构体（如 HK-021 酸酐）是很好的固化剂。

10.3.4 制造光弹性材料必须解决的几个质量问题

用环氧树脂制造光弹性材料在某些情况下能产生出云雾和初应力不易消除的问题，会影响光弹性测定的精度。

（1）云雾问题

① 云雾的定义　指环氧树脂固化物经退火后，在偏振光场中所出现的光学不均匀性，虽经退火后不能消除，仍扰乱应力条纹。

② 产生原因　树脂中低沸点物存在，固化剂有升华，前期固化反应太快，放热量过大。

（2）初应力

① 初应力的定义　由于不合理的工艺和原料配方所产生的应力，它是一种经过退火不能消除的应力。

② 初应力产生的原因　材料在模具中内部温度与烘箱温度差值称为超温。

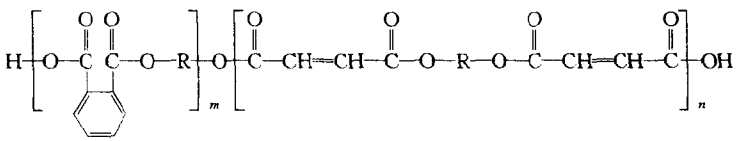
a. 超温值越大，材料的应力越大，因此要求浇铸料初期固化应采用低温。

b. 浇铸料在凝固后受到模具的约束，在非自由状态下的固化收缩产生初应力。因此在浇铸料凝胶后根据具体情况脱模尽早

解除约束，再进行第二次高温后固化。

c．温度应力　材料固化后降温速度太快，模型材料形成内外温差，致使材料产生不均匀收缩而出现的应力。防止方法是选择适当的降温速度，对于体积较大形状复杂的模具，浇铸料配方中可加入线性高分子化合物，降低三向交联网络的密度，以达到消除初应力的目的。

常用的有端羧基聚酯树脂，如#304 聚酯的结构如下：

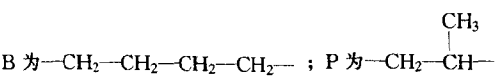


R 为 C_2～C_4 二元醇。

端羧基聚醚的结构如下：

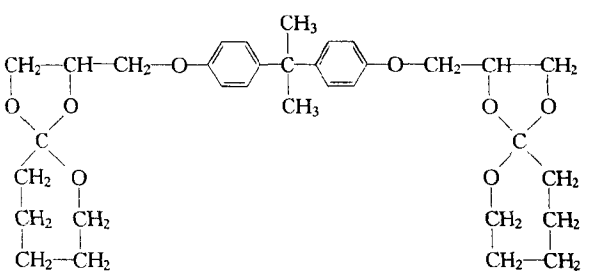


简称 CTCPE



这两种带有羧基的线性高分子可以和环氧树脂起固化反应。

近年来又研究出使用螺环酯改性双酚 A 型环氧树脂，可以制得固化收缩接近于零的浇铸料（或采用螺环状酸酐）。典型的螺环酯改性环氧树脂结构如下：



EXP-101 型

10.4 环氧树脂的反应注射成型（RIM）及增强反应注射成型（RRIM）

随着电器工业的迅速发展对环氧树脂制品的尺寸精度、表面质量、多种嵌件内应力分布均匀性都有了更高的要求。通用的常压浇铸、真空浇铸已无法满足这样高的要求，为此必须使用一种新工艺即环氧树脂压力凝胶工艺（Automatic Pressure Gelation Process)。这种工艺是 20 世纪 60 年代初由瑞士 CIBA-GEIGY 公司首先开发的。它通过压力将环氧树脂、固化剂等混合料由专用注射机注入模具内，在加热、加压条件下使环氧树脂混合料凝胶固化，因此又称为反应注射成型（Reaction Injection Molding)。这种工艺及注射成型机真正能大量投入工业化生产是在 1975 年之后。

最早实现商品化的产品是美国 GE 公司在 1979 年推出的名为“Arnox”的产品。它在一定范围内的固化速度为 30～60s，由于固化放热量过大不能用于 2kg 以上制品的生产。到了 20 世纪80 年代初，H. G. Waddill 对多种脂肪族多元胺进行了研究，研究出了二液型 RIM 的成型技术，这种体系可以在 100～120℃下 1～3min 内完全固化。直到这时，环氧树脂 RIM 成型技术才趋于成熟。我国从 1985 年开始从国外引进了环氧树脂注射机和专用料。

10.4.1 环氧树脂的 RIM 工艺过程及原理

环氧树脂 RIM 成型加工工艺与热塑性塑料的注射成型工艺十分相似。首先将干燥的环氧树脂料定量地输入配料桶内，进行混合、真空处理，混合料达到要求后，即可放入注射缸内备用。

在进行混合料处理的同时，将注塑模具装在注射机上，然后校正、加热。把装有注射料的压力容器移至注射机前，同时在环氧树脂料桶中注入一定压力的干燥气体，把容器与注射喷嘴接

通。调整好注射时间、压力、温度等参数后，即可进行注射。

环氧树脂 RIM 成型加工的周期一般在 10min 内完成，时间虽短，但整个过程对计量、混合、注射压力、模具温度和开锁模时间的控制要求是十分精确的。

图 10-3 和图 10-4 分别是环氧树脂注射料和 RIM 成型工艺原理图。

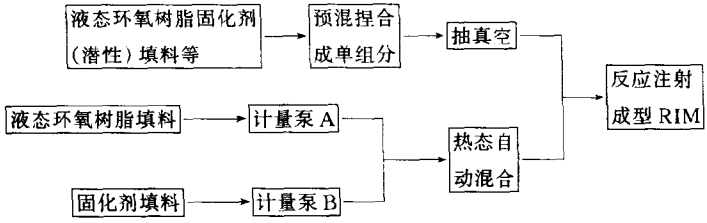


图 10-3　环氧树脂注射成型料基本组成

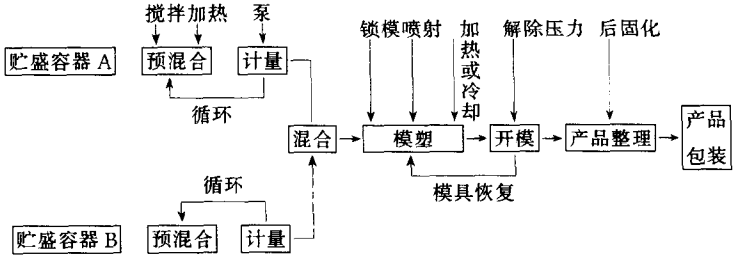


图 10-4　环氧树脂 RIM 成型工艺过程

环氧树脂 RIM 成型具有许多优点：

能大大提高环氧树脂制品的表面和内部质量。其中主要的原因是注射成型工艺中混合料的温度比模具一般要低 70℃，环氧树脂混合料、固化能量由外界模具提供，因此在靠近模壁处混合料温度最高，并首先固化，然后逐步深入到内部，这样固化的放热量能得到较好的控制。由于中心处固化较慢，在外界持续的压力下，注射喷嘴可以在整个固化成型过程中对模腔注料，补偿因

固化反应而引起的体积收缩，因此所制得的环氧树脂制品尺寸精度及表面质量高，内应力小，分布均匀，机械、电气性能均比真空浇铸制品高。

一些典型的反应注射成型的环氧树脂制品如下：

① 环氧树脂耐 SF_6 绝缘套筒；

② 环氧树脂绝缘块、盖；

③ 支柱绝缘子；

④ 小型盒式绝缘子。

10.4.2 增强反应注射成型

环氧树脂 RIM 制品的性能往往不能满足要求，为了提高环氧树脂 RIM 制品的性能，人们进行了许多研究工作，其研究方向主要有两个方面：一是采用纤维增强法形成了 RRIM 系列；二是使环氧树脂和其他聚合物形成互穿网络即 IPN-RIM 结构。

增强反应注射成型（RRIM）共有三种类型。

（1）填料添加法　在液体原料中加入粉状、鳞片状、球状或无定形的填料以提高环氧树脂的硬度，减少固化收缩率，并降低成本。适宜的填料有碳酸钙、二氧化硅和云母粉等。N. S. Strand 研究了填料的类型和用量对 RIM 性能的影响，最为引人注目的发现是球状玻璃珠填料，其表面积最小，吸油量最低，对改善制品的耐化学品性、耐热性和热膨胀系数的效果最好。

（2）编织物铺垫法　由长纤维编织成板状或棒状的增强材料预先铺垫在模具内，随后再注射入环氧树脂，使之成型。

（3）混合法　由（1）法和（2）法共同使用，连续地在金属模具内配置好玻璃纤维织物（或其他纤维织物），然后用含有填料的环氧树脂混合物注射入模具内，使之成型。一般来说，随着纤维含量的增加，其注射成型材料的弯曲强度和冲击强度均提高。

用玻璃纤维、碳纤维、Alamid 纤维以及复合纤维织物作铺

垫材料所得到的 RRIM 成型件的性能见表 10-9。

表 10-9 环氧树脂 RIM 和 RRIM 的机械强度

类 型	增强材料含量(体积)/%	密度/(g/cm³)	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	冲击强度/MPa
环氧树脂浇铸件	0	1.10	—	97	2.50
环氧树脂 RIM	0	1.13	78	116	2.84
GF(RRIM)	11.9	1.41	—	162	—
GF(RRIM)	29.3	1.47	181	281	—
AFC-GF(RRIM)	43.0	1.38	—	490	9.24
CFC-GF(RRIM)	46.3	1.50	350	582	5.72
CFC-GF(RRIM)	40.1	1.72	257	451	18.83
ACC-GF(RRIM)	42.3	1.41	—	373	6.51
CCC-GF(RRIM)	40.3	1.56	673	675	8.26

注：

增强材料名称	材料厚度/mm	材料质量/(g/mm)
GF ——玻璃纤维	—	450
AFC——Alamid 纤维织物	0.25	170
GFC——玻璃纤维织物	0.60	450
ACC——Alamid 和碳纤维复合织物	0.25	180
CFC——碳纤维织物	0.45	480
CGC——碳纤维和玻璃纤维复合织物	0.27	235

从表 10-9 可以看出环氧树脂 PIM 成型件的机械强度比浇铸件高出 10%～20%，RRIM 成型件尤其是复合纤维增强后机械强度提高了 2～5 倍。

10.4.3 互穿网络（IPN）RIM

互穿网络 RIM 是将环氧树脂与另外一种树脂（例如聚氨酯）混合后进行反应注射成型的材料。目前研究的最广泛的是聚氨酯和双酚 A 型环氧树脂体系，关键的问题是选择能使两者在注射成型的同时发生完全反应的催化剂，这将是一个重要的研究课题。已成为当前国际上研究的热点之一。

环氧 RIM 最适宜于高压绝缘珠、互感器、马达转子、耐腐蚀泵体等的大量生产。我国在数年前也已引进了数条 RIM 生产线制造电器绝缘材料，但使用材料绝大多数仍需进口。这和国际上先进水平差距很大。

第 11 章　环氧树脂模塑料

在机电工业中环氧树脂塑料的应用逐渐在增加。除用来制造成型制品如连接器、线轴、齿轮、配电盘等以外，主要是对小型电子元器件如晶体管、集成电路、电容器、电阻器等进行包封。它与环氧浇注材料比较，主要的优点是操作方便、生产效率高，可以采用较多的填料，甚至纤维状的填料也可以应用，主要的缺点是设备费用高，小批量生产是不合适的。

固体环氧树脂和高温固化剂、促进剂、无机填料系充分混炼后制成的粉状材料称为模塑料，在一定条件下有相当长的贮存使用期。

模塑料通过传递模塑机（Transfer moulding machina）加工成型，不仅成型速度快、产品质量高，而且可以实现自动化生产。随着半导体工业的迅猛发展，集成电路塑料封装的产业化，环氧模塑料已成为了主导材料，另外在电器绝缘方面环氧模塑料也起到了很好的作用。

自 20 世纪 80 年代以来，半导体工业发展的显著特点是小型化、高集成度、高可靠性、扁平化。电子工业发展的另一个特点是 IC 在印刷电路上的安装方式由插入法向表面安装方向发展，实装密度在不断提高，因此 IC 的扁平化是主流。为了缩小封装尺寸和提高生产效率除了少量 IC 采用液态树脂（主要是环氧树脂）通过蘸料、浇铸、浸渍、滴落工艺进行封装外，极大多数是采用环氧模塑料通过传递模成型。

环氧树脂塑料与其他热固性塑料比较，除制品本身的优良性能如耐湿性、化学稳定性和介电性能等以外，在工艺性能上也有

其自己的特点，如固化时无低分子物析出，收缩率小。另一个重要特点是在成型时在不高的温度下具有良好的流动性，因而所需的压力较低。环氧树脂塑料在100℃时就可以流动，而固化后的热变形温度却可达200℃以上。其他树脂的塑料则往往需在150℃以上才能流动。

通常环氧树脂塑料的成型压力只需0.3～3MPa，特殊情况下可达7MPa。如经预成型或高频预热后，压力还可减至上述的2/3。这种性质对于生产带有小孔或薄壁的精细而复杂的制品，以及用于电子元器件的包封都是非常合适的。

环氧树脂塑料的成型加工方法和其他热固性塑料相同，主要有压塑成型，传递成型和注射成型等三种方法。环氧树脂压粉塑料的注射成型发展较晚，由于注射机价格昂贵，在应用上受到一定限制。压塑成型的特点是压力直接施于工件上。因此对于生产大型制品或含有多量纤维状填料的塑料是较有利的。但是在大批量生产中、小型的制品时，目前应用较多的还是传递成型的方法。

对于环氧树脂塑料除制品本身具备所要求的性能外，还应具有必需的成型工艺性能，如具有一定的流动性，胶化速度快，以及为了易于脱模，要求在高温下硬度大等。应注意对于不同的成型方法所要求的工艺性能也是不同的，如对于压塑成型，则塑料的流动性应小些，对于传递成型则要求流动性要大。而对于注射成型则要求塑料保持塑化或流动状态的时间要长。

11.1 电气工业用环氧树脂模塑料

对于较普遍的电气绝缘器件传递成型所用的塑料特别要求以下几点。

(1) 低温和低压下流动性好　一般是在150～160℃下成型。对于受温度压力影响敏感的电子元器件的包封，则要求必须在

0.3～0.5MPa 的压力和 120℃左右的温度下能够成型。

（2）成型时间要短　这不仅可以提高生产效率，而且还与被包封元器件的耐热性有关，一般要求经 1～3min 能从模型中取出。

（3）贮存时间要长　由于通常是在一定的压力和温度下半自动化或自动化成型，故要求在一定期间内流动性保持不变，因此要求尽可能在低温下贮存。

环氧树脂塑料的组成一般为环氧树脂、固化剂、填料、颜料和脱模剂等。

环氧树脂中最常用的还是液体和固体的双酚 A 型缩水甘油醚型的树脂，此外也有用环氧化热塑性酚醛树脂型的多官能性的树脂，后者不仅胶化速度快，而且固化后交联密度大，制品的化学稳定性、耐热老化性以及热耐性（包括热变形温度）都较好。

由过醋酸制得的脂环族环氧树脂，由于其具有紧密的化学结构，所制得的塑料具有高的热变形温度，在高温下介电常数稳定，损耗因数低，耐弧性好，耐气候性好，应用于工业是很合适的。

在制塑料时可以单独用一种环氧树脂，但考虑到塑料的流动性、胶化速度以及固化树脂的耐热性，通常还是混合使用的较多。

所用的固化剂有多元胺类如间苯二胺 MPDF、二氨基二苯甲烷 DDM 等，有固体的酸酐如邻苯二甲酸酐 PA、均苯四甲酸二酐 PMDA，有潜伏性硬化剂如 BF_3-胺配合物、双氰胺等，此外还有用三聚氰胺衍生物、胍类等作固化剂的，在用胺类作固化剂时，可加入双酚 A 或间苯二酚作催化剂，用酸酐时可加入叔胺作催化剂。

常用的填料有二氧化硅、云母、黏土、滑石粉、碳酸钙、水合氧化铝、炭黑、石墨等，根据填料的种类与流动性的要求其用

量为40%～85%。为了提高制品的耐冲击性，可用玻璃纤维、石棉、尼龙或聚酯纤维填料，其用量为10%～50%。当作为传递成型用的塑料时，纤维状填料的用量不能多加。加入填料后环氧树脂塑料制品密度一般为1.60～2.20kg/L，当采用一些特种填料如玻璃的或其他合成树脂的微型空球时，则制品的密度可达0.75～1.0kg/L。

环氧树脂的黏着性很好，因此要使制品易于脱膜还需加入脱模剂。常用的脱模剂有硬脂酸锌、硬脂酸钙、特殊脂肪酸及其酯类和蜡类。环氧树脂塑料的制造方法有以下三种。

(1) 干式法　即将环氧树脂、固化剂及其他材料粉碎并充分混合，因此所用的树脂和固化剂必须是固体的。为了混合更均匀还需进行预备成形或辊压，用此法制得的塑料用于传递成型比压塑成型更为合适。

(2) 半硬化法（B阶法）　使液体的环氧树脂与芳香胺类固化剂加热反应，中间冷却使反应停止，使之处于可熔可溶的固态（相当于B阶状态），这种B阶状态的树脂在室温下有的可存放一周，有的甚至可存放一年以上。利用这种B阶状态的树脂再制成塑料这种方法的缺点是反应温度、反应程度以及冷却方法难以掌握，因此塑料的质量难以控制。

(3) 熔融法　此法开始与干式法一样，先将各种材料粉碎混合，然后在尽可能不发生反应的温度下在热辊机或捏和机中混合。此法与干式不同的是可以采用液体的固化剂，混合较均匀，另外根据热混的温度和时间的变化对塑料的熔点和流动性也可进行调整。其缺点是与干式法比较压粉的贮存期较短。

11.2　电子工业用环氧树脂封装模塑料

集成电路的封装就是将封装材料和半导体芯片结合在一起形成一个以半导体为基础的电子功能块器件。封装材料除了保护芯

片不受外界灰尘、潮气、机械冲击外，还起到了机械支撑和散热的功能。当今约有 90%的芯片用环氧模塑料进行封装。

目前最大可封装 ϕ50mm 的大型扁平 IC，主流是单模方式；对 ϕ10mm 的 IC 采用多模多柱塞方式，因为它有加工周期短、自动化、省人工的优点。近年也有采用环氧树脂粉末通过流化床浸渍和用热塑性聚苯硫醚（PPS）通过注射成型封装的研究。

环氧树脂封装模塑料必需紧跟上集成电路快速而且多样的变化，因此近年来对其树脂、原料、组分、加工工艺的研究显得十分活跃，新品种也不断地在涌现。表 11-1 列出了集成度和元件数之间的关系。

表 11-1　集成度与元件数的关系

IC 的名称	元件数/芯片
SSI(小规模集成电路)	～100
MSI(中规模集成电路)	100～1000
LSI(大规模集成电路)	1000～100000
VLSI(超大规模集成电路)	100000 以上

集成度单位为 K 比特，简称为 K。例如，64K 芯片每 1cm^2 面积集成有 1.2 万～1.3 万个元件，256K 芯片每 1cm^2 面积集成有 12 万～13 万个元件，目前已研制出 16M 存储器芯片每 1.28cm×1.28cm 的硅片上集成 3300 万个元件可存储 1000 页 A4 纸上的信息量。随着超高集成度芯片的产业化对封装材料提出越来越高的技术、工艺要求。

环氧树脂作包封和封装材料的优点是黏度低(达到无气泡浇铸)、粘接强度高、电性能好、耐化学腐蚀性好、耐温宽(－80～155℃)、收缩率低。环氧树脂的全固化收缩率为 1.5%～2%(相比之下，不饱和聚酯为 4%～7%，酚醛树脂为 8%～10%)。在固化过程中不产生挥发性物质，因此，环氧树脂不易产生气孔、裂纹和剥离等现象。

目前集成电路、半导体芯片用环氧模塑料主要是邻苯酚甲醛型环氧树脂体系，它的基本组成如表 11-2 所示。

表 11-2　环氧树脂类封装用模塑料的组成

组　分		典　型　材　料
基础树脂	主剂	邻甲酚甲醛型或脂环族改性环氧树脂等
	阻燃树脂	溴化环氧树脂
	固化剂	线型酚醛树脂、酸酐、芳香族胺等
添加剂	固化促进剂	咪唑、叔胺、磷系化合物等
	脱模剂	脂肪族酯(天然、合成)脂肪酸及其盐等
	增韧剂	有机硅橡胶、丁腈橡胶
	偶联剂	有机硅烷、钛酸酯
	着色剂	炭黑、染料等
	阻燃助剂	三氧化锑
填　料		二氧化硅(结晶性、无定形)、矾土、氮化铝、硅酸钙

随着 IC 高度集成化、芯片和封装面积的增大、封装层的薄壳化以及要求价格的进一步降低，对于模塑料提出了更高且综合性的要求，具体如下。

(1) 成型性　流动性、固化性、脱模性、模具玷污性、金属磨耗性、材料保存性、封装外观性等。

(2) 耐热性　耐热稳定性、玻璃化温度、热变形温度、耐热周期性、耐热冲击性、热膨胀性、热传导性等。

(3) 耐湿性　吸湿速度、饱和吸湿量、焊锡处理后耐湿性、吸湿后焊锡处理后耐湿性等。

(4) 耐腐蚀性　离子性不纯物及分解气体的种类、含有量、萃取量。

(5) 粘接性　和元件、导线构图、安全岛、保护膜等的粘接性，高温、高湿下粘接强度保持率等。

(6) 电气特性　各种环境下电绝缘性、高周波特性、带电性等。

(7) 机械特性　拉伸及弯曲特性（强度、弹性率高温下保持率）、冲击强度等。

(8) 其他　打印性（油墨、激光）、难燃性、软弹性、无毒及低毒性、低成本、着色性等。

11.3　提高电子工业用环氧树脂模塑料性能的途径

11.3.1　特种环氧树脂

(1) 高纯度　在电气、电子工业中，对环氧树脂正式提出高纯化是比较近期的事情。众所周知，在电气和电子领域内，轻、薄、短、小的发展趋势很快，对于在各种元件中使用的高分子材料，元件虽小型化和高集成化，但要求必须达到与以前制品同样的可靠性。同时，还要选择兼有大量生产性的材料。这对于在电气和电子领域中大量应用的环氧树脂来说，对性能的要求比以前提高了很多，尤其是用于半导体的包封材料，对性能的要求更为严格。对用于包封的环氧树脂材料，除要求速固性、低应力和耐热性外，还要求高纯度化。

在环氧树脂中，其主要杂质是以有机氯为端基的不纯物，如图 11-1 所示。从制造工艺上讲做到完全消除杂质不纯物是困难的。提出环氧树脂高纯度化的理由是：环氧树脂中杂质（如 Na^+、Cl^-等），特别是因为可水解氯离子的析出，在水分的作用下，加速了管芯中铝引线的腐蚀，使电子元器件制品的寿命受到恶劣影响。用于半导体包封的环氧树脂，主要是邻甲酚酚醛环氧树脂。各生产厂家争先恐后地推出此种类型的高纯度化的树脂。表 11-3 给出等级不同的产品，是日本已商品化的品种，目前日本各公司开发的高纯度树脂的水平大体相同，在质量指标方面已达到无甚差别的程度。

另外，环氧树脂在电气、电子领域，除用于元器件包封料之外，还广泛用于粘接剂方面。对于管芯的粘接，由于高集成化提

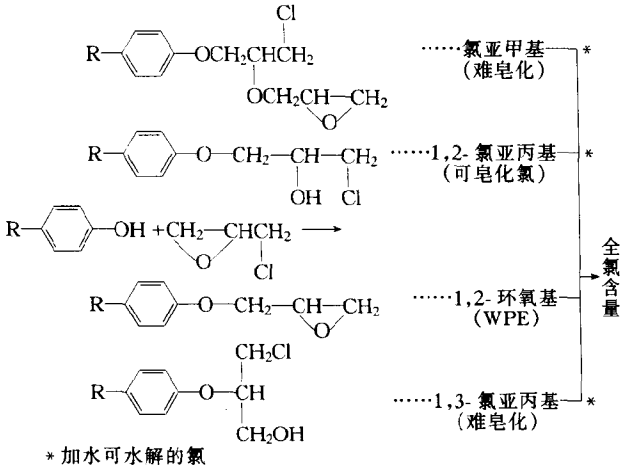


图 11-1　环氧树脂反应过程与含氯端基

表 11-3　高纯度环氧树脂的生产厂家与等级

公司名称	高纯度品①	超高纯度品②	超高纯度品③（最尖端等级）
日本化药	EOCN-1020	EOCN-1025	EOCN-1027
住友化学工业	ESCN-195X	—	ESCN-200X
大日本油墨化学工业	EXP	EXP-1	UP 型
东都化成	701S	—	701SS
日本道化学公司	3430	3450	—

① 高纯度品：可水解氯含量大致在 200～300mg/kg 的产品。

② 超高纯度品：可水解氯含量大致在 100～200mg/kg 的产品。

③ 最尖端产品：可水解氯含量大致在 100mg/kg 以下的产品。

高了可靠性，与半导体包封料一样，也要求高纯度、高质量的树脂。但是，用于胶黏剂方面的环氧树脂不同于半导体包封料所用的固态环氧树脂，而是使用液态环氧树脂。对于双酚 A 型环氧树脂的高纯度化，有的公司采用再结晶的方法进行提纯。但再结晶法成本高（收率低）以及熔点接近室温，再结晶操作困难，因此，目前多对改进环氧树脂制造工艺条件进行探讨，如控制反应条件和后处理洗净等。目前已有几种液态高纯度环氧树脂上市。

表 11-4 列出液态高纯度环氧树脂的典型例子，表中所举的品种为油化壳环氧公司所生产的液态高纯度环氧树脂，它们分别为双酚 A 型和双酚 F 型，目前已市售。从分类上，它们可分为高纯度品和超高纯度品。

表 11-4 液态高纯度环氧树脂

项 目	双酚 A 型		双酚 F 型	
	高纯度品 (YL-979)	超高纯度品 (YL-980)	高纯度品 (YL-983)	超高纯度品 (YL-983U)
环氧当量	185～195	180～195	165～180	165～180
全氯含量/(mg/kg)	500～700	100～300	500～700	150～350
可水解氯/(mg/kg)	200～300	100(最大)	200～300	150(最大)
可皂化氯/(mg/kg)	50(最大)	50(最大)	50(最大)	50(最大)
黏度(25℃)/Pa·s	10～25	10～25	3～6	3～6

① 高纯度品为可水解氯含量约为 200～300mg/kg 的制品。

② 超高纯度品为可水解氯含量约为 100mg/kg 或在 150mg/kg 以下的制品。不管是哪种高纯度品，与通用的液态树脂相比，固化物在耐水性和耐高压蒸煮性（PCT）方面，均有大幅度的改善，在要求可靠性的应用方面，使用寿命确实提高了。

目前市售的环氧树脂已经除去了游离的 Na^+、Cl^- 离子，实用上是不成问题的。问题是由于合成时的副反应，在水存在下可水解游离出 Cl^- 离子的有机氯杂质（可水解氯），因此对 IC 的可靠性影响很大。

因此，问题在于如何合成可水解性氯含量低的高纯度树脂。下面介绍几种制造低氯含量的高纯度环氧树脂的方法：

a. 使精制工艺最佳化（溶剂、温度）；

b. 使反应条件最佳化（除盐法，如 NaOH 法）；

c. 用有机银处理（$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl\downarrow$）；

d. 利用电泳处理；

e. 不使用环氧氯丙烷。

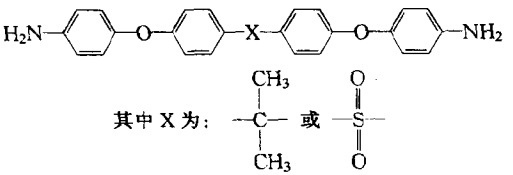
目前世界上含可水解氯 600mg/kg 左右的通用型环氧树脂只能适应 64k 存储单元的存储程度，对 256k 存储单元的存储程度，必须使用高纯度环氧树脂。在未来的 1M 存储单元时代，将要使用超高纯度环氧树脂。可以预料，今后还将继续进行高纯度品种化的研究。

(2) 高功能化　IC 封装用的环氧树脂除了要求高纯度化之外，随着高集成化封装的大型、薄壳化，目前要求解决的是低应力比、耐热冲击和低吸水性，为此出现了许多新结构的环氧树脂和改性方法。

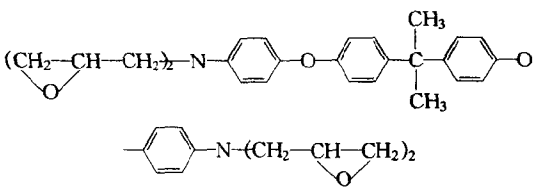
低二聚体邻甲酚甲醛环氧树脂，减少其含量，可以降低熔融黏度，有利于大面积 IC 的封装，提高固化产物的 T_g，使之具有高的耐热性。

(3) 高耐热性能

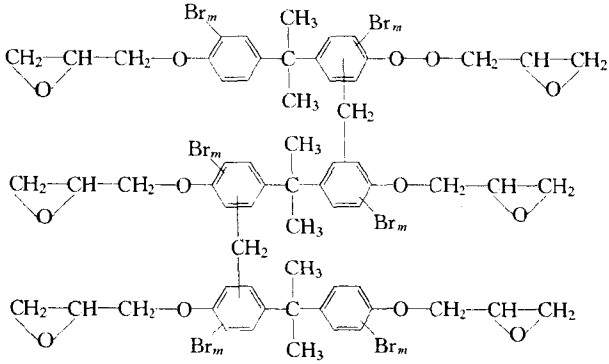
① 以下列通式的苯胺和环氧氯丙烷反应生成的氨基四官能环氧树脂作为封装用模塑料的组分，能提高固化产物的耐热性。



典型的树脂结构为：



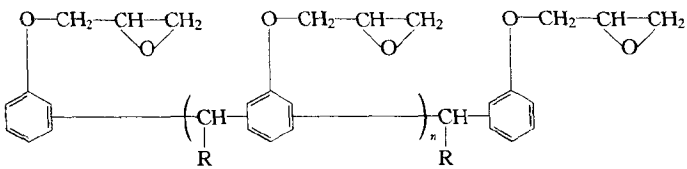
② 双酚 A 或溴化双酚 A 和甲醛缩合产物和环氧氯丙烷反应生成下列典型环氧树脂，作为模塑料的原料比邻甲酚甲醛环氧树脂反应活性高。该树脂用酚醛型树脂固化后产物的 T_g 要提高 10℃。



$m=1\sim2$

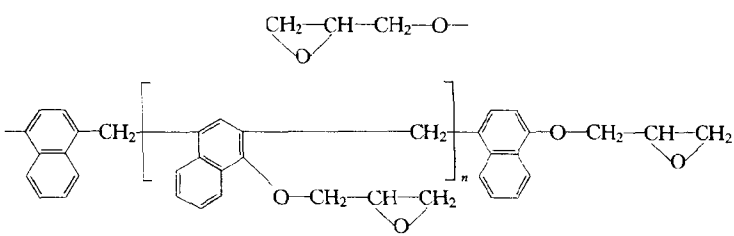
(4) 低吸湿化

① 苯酚和丙烯醛或其他长碳链的醛缩聚产物和环氧氯丙烷反应生成的环氧树脂作为封装用模塑料的原料，可以改善材料的吸水性。树脂的通式如下：



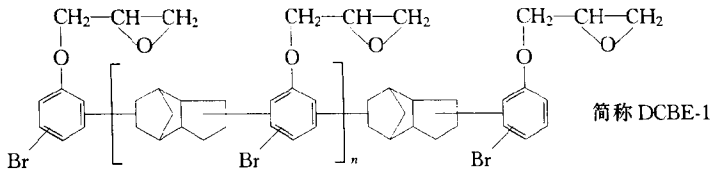
其中 R 为 $CH_2{=}CH-$ 、$(CH_3)_2CH-CH_2-$ 、$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-$ 、$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-$ ，$n=0\sim6$ 整数

② 将 α-萘酚引入到线型酚醛环氧树脂中，由于萘骨架的存在，耐水性、耐热性都有提高。



③ 二甲苯骨架引入到线型酚醛环氧树脂中，可以取得不降低耐热性的情况下，提高耐水性的效果。

④ 以双环戊二烯和溴化苯酚加成聚合物为主链的环氧树脂作为封装用模塑料的原料，呈现出低的吸水率。



DCBE-1 和溴化邻甲酚甲醛环氧树脂简称 PNBE-1，同样用酚醛树脂固化后其固化产物的各项性能比较如表 11-5。

表 11-5　以双环戊二烯为单体的树脂基料的模塑料的性能

类　别	煮沸吸水率 (1h)/%	T_g/℃	线膨胀系数 T_g(E)/(1/℃)	表面电阻率 /(Ω·cm/cm)	体积电阻率 /Ω·cm
DCBE-1	0.15	224	6.60×10^{-5}	1.9×10^{17}	1.2×10^{16}
PNBE-1	0.20	224	6.54×10^{-5}	1.0×10^{17}	1.4×10^{16}

(5) 低应力化　另外一个技术动态是低应力化的动向。随着 IC 的集成度的提高、芯片尺寸的大型化和布线的微细化，固化环氧树脂与硅元件热膨胀系数不同而产生的应力将造成破坏。

内部应力发生的原因如下：模塑料固化收缩同硅片热收缩有差异，即二者线膨胀系数不同，一般模塑料比硅片、引线的线膨胀系数要大一个数量级，在成型加热到冷却至室温过程中必然在硅片上残留应力。

热应力可以用下式来表示：

$$\sigma = K \cdot E \cdot \alpha \cdot \Delta T$$

式中　σ ——热应力；

K ——常数；

E ——弹性模量；

ΔT ——模塑料 T_g 和室温的差；

α ——热膨胀系数。

从该公式中可以看出降低树脂的弹性模量和 T_g，是减少热应力的有效途径。

这里介绍下列可使树脂本身低应力化的方法：

① 各种烷基苯酚共缩合的线型酚醛的环氧化；

② 含有比—CH_2—更长链的基的酚类缩合物的环氧化；

③ 邻甲酚线型酚醛型环氧树脂与含有活性端基弹性体的加成物。

图 11-2 是有机硅橡胶改性环氧树脂的动态力学曲线。

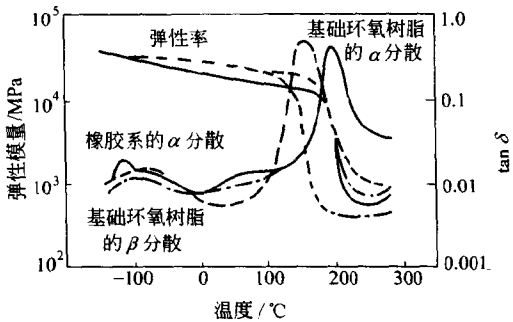
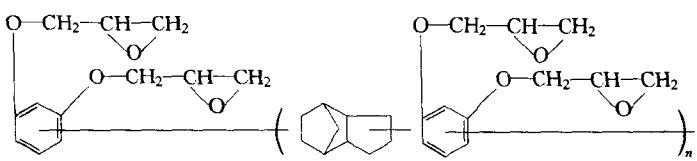
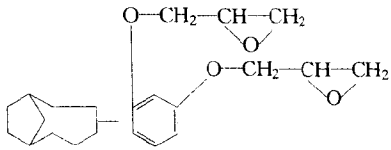


图 11-2　环氧模塑料的动态弹性曲线

从图 11-2 可见，有机硅橡胶可以明显降低环氧模塑料的动态弹性模量。

用间苯二酚和双环戊二烯的聚合物进行环氧化，可生成如下结构的树脂：



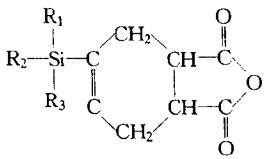


这种树脂的固化产物应力比标准邻甲酚甲醛环氧树脂小得多。

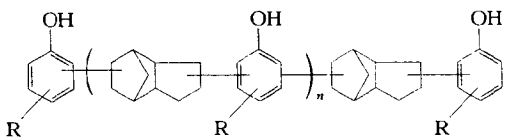
11.3.2 特种固化剂

(1) 提高固化剂的反应性　使用1个分子中至少有2个3-氨基、2-羟丙氧基的氨基醇，代替部分常用固化剂线型酚醛树脂。由于该氨基醇中碱离子含有量小于 50×10^{-6}，有很好的固化性。

(2) 提高固化剂的耐水性及耐热性　以下结构式的酸酐作为模塑料的固化剂，可减少吸水率5%左右，提高耐热性7℃左右。



(3) 赋予低应力的固化剂　双环戊二烯和烷基酚聚合物（简称DIPP）性能与酚醛树脂物性比较见表11-6。其结构式为：



式中R为H或CH_3，$n=0\sim5$

表11-6　4种牌号DIPP和酚醛树脂的物性比较

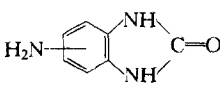
固　化　剂	DIPP-400LL	DIPP-200LL	DIPP-100LL	酚醛树脂
外观	淡绿黑色	淡红黑色	淡红黑色	淡黄白色
酚羟基当量	187	186	175	104
软化点/℃	88	72	95	71
残留单体/%	0.5以下	0.5以下	0.5以下	0.5以下
数均分子量 $\overline{M}_n$	520	540	580	770

4 种 DIPP 及酚醛树脂分别作为邻甲酚甲醛环氧树脂固化剂，它们的产物性能对比见表 11-7。

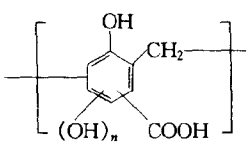
表 11-7　固化产物性能的比较

固　化　剂	DIPP 固化剂			酚醛树脂
	400LL	200LL	100LL	
$T_g(E)$/℃(线膨胀率)	175	173	192	198
$T_g(D)$/℃(动态黏弹性)	182	181	193	208
表面电阻率/(Ω·cm/cm)	9.0×10^{15}	$>1.0\times10^{16}$	$>1.0\times10^{16}$	5.8×10^{15}
体积电阻率/Ω·cm	8.5×10^{15}	9.0×10^{15}	1.1×10^{16}	7.0×10^{15}
1%热重量减少温度/℃	366	368	372	360
线膨胀系数[$<T_g(E)$]/(1/℃)	7.16×10^{-5}	7.15×10^{-5}	7.01×10^{-5}	6.84×10^{-5}
线膨胀系数[$T_g(E)<$]/(1/℃)	1.75×10^{-4}	1.84×10^{-4}	1.75×10^{-4}	1.62×10^{-4}
常温吸水率(20℃,24h)/%	0.15	0.15	0.16	0.23
煮沸吸水率(100℃,1h)/%	0.28	0.28	0.28	0.38

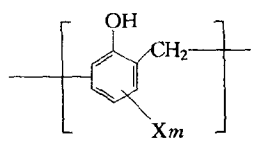
(4) 提高粘接性的固化剂　含有氨基的酰亚胺化合物如：



，及以下两种结构的酚醛树脂相混合组成固化剂，能提高环氧模塑料和芯片、引线的粘接强度 10%左右。



其中 $n=0$ 或 1



X 为 C_{15}的烷基，$m=1\sim2$

(5) 提高安全性的固化剂　以降低固化剂的毒性为目标，将软化点为 60～120℃的线型酚醛树脂和 1,8-二偶氮二环(5、4、0)十一烯-7 或者它的衍生物在 80℃以上加热混炼，上述混合物的毒性比原来的酚醛树脂毒性降低很多。

11.3.3　特殊的固化促进剂

在 IC 封装用的模塑料中固化促进剂是一个重要的组分，它

不仅能提高固化程度，还能改善充填性、流动性、脱模、减少对模具的污染，提高固化产物的耐热性、耐湿性、低应力等一系列性能。

（1）提高耐湿性　在模塑料配方中用三有机硅醇铝和三有机硅醇硫形成的配合物作为固化促进剂可以有效地提高固化产物的耐湿性。

（2）提高成型性的固化促进剂　以二甲基聚硅氧烷为主链的含有铵盐或呱嗪基的聚合物作为固化促进剂，可以提高脱模性能，减少对模具的污染。

（3）低应力化　这种封装料的组分为：①环氧树脂；②酚醛树脂；③二端基为环氧基的聚亚烷基二醇和一个分子至少有2个仲氨基的杂环化合物的反应产物。这样组成的封装料固化产物的应力很小。

11.3.4　改进填充料的性能

在模塑料中填充料的用量占了相当大的比重，最多可达80%（质量分数），因此它对成型性固化产物的特性有显著的影响。填充料除了粒径分布、形态、表面处理方面对模塑料性能带来变化外，各种热膨胀系统和热传导率的填充料对提高模型料的性能有更大的作用。

（1）减少溢料　用最大粒径74μm以下球形的熔融二氧化硅和最大粒径40μm以下的熔融二氧化硅的粉碎料，以55%～95%（质量分数）和45%～5%（质量分数）相混合成为比表面积为$3m^2/g$以下的混合填料。它的用量占封装模塑料总量的40%～90%（质量分数）。由此组成模塑料填料体系可以减少模塑料飞边的产生。

（2）提高耐湿性

最大粒径149μm的合成低α线球状二氧化硅；（b）最大粒径74μm的低线角形二氧化硅。(a)+(b)合计量中含有6%（质

量分数）以上为粒径 44μm 以上的混合填料。用它作为封装用模塑料的填料，可以减少吸湿量 3%左右。

（3）低应力的填料　用氨基聚醚型有机硅氧烷处理平均粒径为 8μm 的棱角状二氧化硅及平均粒径为 6～8μm 的球状二氧化硅，按以下配方（质量份）组成模塑料，再测定其热应力，结果见图 11-3。

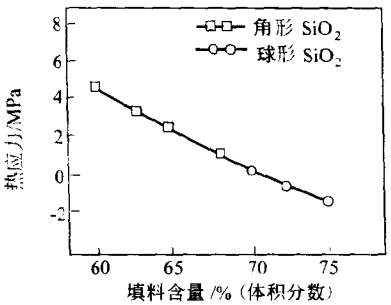


图 11-3　SiO_2 用量与热应力关系曲线

邻甲酚甲醛环氧树脂	100	二氧化硅	395～960
酚醛树脂	55	偶联剂	3
氨基聚醚有机硅	10		

（4）提高流动性　可采用粒径为亚微米级到 10μm 的二氧化硅作填料。

（5）改善热力学性能的填料　用 β-锂霞石代替部分二氧化硅作为填料，可降低成型料的线膨胀系数。用球状矾土粉末作填料可提高热导率。

（6）减少模具磨损的填料　用部分到一半量的平均粒径为 10μm 以下的硫酸钙代替二氧化硅作填料可减少模具的磨损。

（7）提高机械性能的填料　在 40%～60%（质量分数）的 Al_2O_3 和 40%～60%（质量分数）的 SiO_2 混合填料中添加 1%～80%（质量分数）平均直径为 0.1～5μm、平均长度为 1～200μm 的陶瓷纤维，由此制成的模塑料的冲击、压缩强度都能提高。

11.3.5　选用增韧剂来改善封装用模塑料的性能

（1）降低应力　用二端基为羰基的丁腈橡胶和带有氨基的有

机硅化合物反应产物作为模塑料的增韧剂。

(2) 提高封装材料外观的增韧剂　将一种末端至少有一个环氧基的聚醚有机硅氧烷作为模塑料的组分，成型料的表面光洁度可以提高。

11.4　集成电路封装用环氧模塑料的发展动向

随着电子工业的飞速发展，集成度迅速从 16K 比特发展到 64K 比特，又飞跃到 265K 比特，目前发达国家已实现了 64M 比特超大规模集成电路（VLSI）的工业化生产，线径 0.3μm。集成度的提高、元件的小型、扁平化均对 EMC 提出了更高的要求。

(1) 树脂纯度的提高　IC 中的铝电极极易受到树脂中的 Na^+、Cl^-的腐蚀，因此必须严加控制，进一步提高环氧树脂净化技术。目前已使高纯度的邻甲酚甲醛树脂实现了工业化生产（Na^+含量$<1\times10^{-6}$，$Cl^-<1\times10^{-6}$，可水解氯$<350\times10^{-6}$）；超高纯度的树脂正在创造条件进入工业化生产阶段（Na^+、Cl^-含量同前，可水解氯量进一步下降$<150\times10^{-6}$）。

(2) 封装料可靠性的提高　其关键技术是实现低应力化，封装后的 IC 在经受严格的冷、热冲击，高压水蒸煮的试验时，致使封装失败的原因是内应力引起的封装料和元件界面发生开裂。所以在实现封装料的低应力化时，只有采取降低线膨胀系数和降低弹性率，降低线膨胀系数的最好方法是在封装料中使用高填充量的二氧化硅。据研究，当填料量应达到 60%～70%（体积分数），甚至更高，线膨胀系数可低达 1.0×10^{-5}/℃，固化收缩几乎是零。高填充量会使模塑料的熔融流动性变差，对策是使用平均粒度为 6～8μm 球型熔融二氧化硅。

树脂的低弹性率的对策：①邻甲酚甲醛环氧树脂和硅橡胶、丁腈橡胶共混形成海岛结构；②环氧树脂自身结构的变化，例如

部分长链烷基代替原树脂中的次甲基。此外，提高树脂耐水性的方法是：在树脂结构中引入萘、对环戊二烯和氟元素，使高压蒸煮后的材料吸水率下降25%以上。

由于电子、电气工业迅速发展，技术更新十分迅速，为其配套的环氧树脂材料也随之发展，是技术更新比较快的领域。

目前，印刷线路板发展的趋势是提高耐热性、多层化、高密度化。对于电子元器件的小型化、薄形化，必须解决吸湿性、耐热性的问题，同时要求提高耐铜迁移性能。另外，随着计算机演算的高速化，提高材料的介电常数和降低介电损耗也是十分重要的。为了解决上述一系列问题，阻燃型环氧树脂材料开始从TBBA型（四溴双酚A型）向具有特殊结构的树脂过渡。

在半导体包封领域，伴随着表面实装化的扩大，为了抑制包封材料的开裂，对材料提出了耐热冲击性、耐焊锡反流性以及低膨胀系数等课题。从提高生产性的观点出发，期望开发适应于无管壳化的环氧树脂材料。

第 12 章　环氧树脂涂料

环氧树脂在涂料工业中的应用主要是利用它优良的粘接性以及优异的耐化学药品性能。环氧树脂涂料大约占环氧树脂总用量的35%。在防腐蚀、电气绝缘、交通运输、木土建筑等领域有着广泛的应用。环氧树脂涂料使用情况分为溶液型（包括高固含量和无溶剂型）、水分散状和粉末状。各种形式的环氧树脂涂料组成及用途列于表 12-1 中。

表 12-1　环氧树脂涂料及用途

状态	分类名称	粘料		包装形式	烘干条件	用途
		环氧树脂	固化剂			
溶液	常温固化型	环氧树脂（$n=1\sim2$）	脂肪族多元胺 胺内在加合物 胺分离加合物 聚酰胺	双组分	12～20℃，4～7d	化工厂装置、管道内外壁 工厂、港口设备、船舶内外面 贮槽内壁、圆罐内面 水泥表面
		焦油改性环氧树脂（$n=1\sim2$）	脂肪族多元胺 胺内在加合物 胺分离加合物 聚酰胺		60℃，30s	贮槽、船舶外板及各种设备、工厂设备、铁钢结构物、海上结构物、船坞、用水设备、水泥
	自然干燥环氧酯型	环氧树脂与不饱和脂肪酸、松香酸或妥尔油酸加成制得聚酯树脂（$n=2\sim9$） 长油型，中油型，短油型		单组分	自然干燥（空气固化）	汽车、金属家具、家电器具、木材家具、水泥、机械类、桥面

续表

状态	分类名称	粘料		包装形式	烘干条件	用途
		环氧树脂	固化剂			
溶液	烘干型	环氧树脂（$n=2\sim9$）	脲醛树脂	单组分	185～205℃，20～30min	金属罐、化学车间、导线
			脲醛树脂		180～200℃，20～30min	家电器具（冷藏库、洗涤机、炊具等）
			三聚氰胺甲醛		180～200℃，20～30min	家电器具（冷藏库、洗涤机、炊具等）
			醇酸树脂		80～100℃，40～60min	汽车、家电器具、炊具
			热固性丙烯酸树脂		150℃，30min	厨房用具、汽车、家电器具、炊具、金属线圈、塑料
			聚氨酯树脂		80～100℃，5～30min	橡胶、电线
水分散液	阳离子电泳型	季铵盐化环氧树脂（$n=12$ 以上）	嵌段聚氨酯	单组分	180℃，30min	汽车、铁架、铝制品
粉末	粉末型	环氧树脂（$n=2\sim9$）	芳香胺 多元羧酸或酸酐 多元酸酰肼 二氰二胺 BF_3·胺配合物	单组分	180℃，30min	电气部件、弹簧 圆罐内外壁 管内外壁

（1）常温固化型　由环氧树脂和固化剂构成，以双组分包装形式使用，分为普通环氧树脂涂料和焦油改性环氧树脂涂料。普通环氧树脂涂料可以着色，焦油改性环氧树脂涂料是黑色或灰色的。固化剂都采用常温固化型的脂肪族多元胺及其加成物或聚酰

胺，根据实际使用的目的灵活掌握。

常温固化型环氧树脂涂料的主要应用对象，是不能进行烘烤的大型钢铁构件和混凝土结构件，焦油改性涂料比普通涂料色彩差，但耐化学药品性优良，且价格低廉，适合于不要求色彩的场合。

常温固化型环氧树脂涂料的优点是在10℃以上的温度下即能形成3H铅笔硬度的耐化学药品性涂膜，缺点是易泛黄，易粉化，而且初期的柔软性易随时间的延长逐渐丧失。虽然它在使用中出现泛黄和粉化，但其耐腐蚀性能不降低。

(2) 自然干燥型　不饱和脂肪酸和松香酸等可以与环氧树脂进行酯化反应，这些酯化产物可用来制造涂料。它与普通的醇酸漆一样，也有规定的酸的种类和用量。按油长分类，可以做成长油型（干性）、中油型（半干性）和短油型（不干性），油长不同，环氧酯涂料的性能也不一样。

油长：指采用干性油改性合成树脂时，油漆中所含干性油的比例。

干性油＞200份——长油型油漆

100份＜干性油＜200份——中油型油漆

干性油＜100份——短油型油漆

环氧树脂作为粘料的涂料中加入一定量的环烷酸钴之类的金属盐干燥剂（空气氧化催化剂），调制成单组分涂料供应市场。使用时，经涂装的涂料靠溶剂的蒸发形成涂膜，在空气中氧的作用下，粘料分子间形成交联结构，其耐久性大幅度提高。

这种涂料与醇酸漆的用途差不多，在某种程度上保存了环氧树脂的特性，比醇酸漆的黏附性和耐化学药品性优越，但也易泛黄且有粉化的趋向。

(3) 烘干型　环氧树脂以酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、醇酸树脂和多异氰酸酯作为固化剂，或者以热固性丙烯

酸树脂作为这些树脂的固化剂来制造的烘干型涂料，其烘烤温度视组分的齐聚物树脂的官能团种类不同而异。采用含羟甲基的酚醛树脂、脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂时，烘烤温度非常低，含羧基或羟基的热固性丙烯酸树脂和醇酸树脂，烘烤温度居于前两者之间。

涂料分为以保护功能为主要目的的底涂涂料和以装饰功能为主的面涂涂料，而烘干型环氧涂料都可以适应，不过大多数情况是利用烘干型环氧树脂涂料的优良的耐腐蚀性来作为底涂涂料来使用的。

(4) 阳离子电泳涂料　环氧树脂可以用作阳离子电沉积涂料的粘料，又称为阳离子电泳涂料。其涂装原理不同于迄今叙述的溶液型涂料，环氧树脂类阳离子电泳涂料比通常用的阳离子电泳涂料具有更为优越的防腐性能，专门用于大量生产的钢铁制品的底涂涂料。这种称之为聚合物电镀的涂装技术，在环氧树脂应用的近十年来非常重要。下面进行较为详细的介绍。

环氧树脂阳离子电沉积涂料由作为粘料的阳离子化的聚酰胺树脂、作为交联剂的嵌段多异氰酸酯以及作为颜料分散剂的鎓盐化环氧树脂所组成。所使用的环氧树脂多是固态树脂，反应在溶液中进行。

涂料的配制是将有机酸加入聚酰胺树脂和嵌段多异氰酸酯的溶液（采用水溶性溶剂）中，聚酰胺树脂经鎓盐化分散于水中形成乳液，将颜料分散于鎓盐化的环氧树脂水溶液中（分散液），把乳液和分散液混合均匀即调制成阳离子电泳涂料。

电沉淀涂装的原理实质上就是电泳原理，被涂物作为阴极，对应极为阳极，电极反应如图 12-1 所示。带正电的涂料粒子在阴极上析出，沉积在被涂料表面，形成 60% 以上的高浓度涂膜，然后用通常的烘烤方法进行烘干，使嵌段多异氰酸酯与羟基发生交联固化反应，最终得到所需要的涂膜。这种涂装方法效率较

高，主要用于大量涂装的场合，其典型的用途是汽车底涂和铁架的涂装。

电极反应

阳极(对应极)

$$2H_2O \longrightarrow 4H^+ + O_2\uparrow + 4e^{\ominus}$$

阴极(被涂物)

$$2H_2O + 2e^{\ominus} \longrightarrow 2OH^- + H_2\uparrow$$

$$\sim NH^+ + OH^- \longrightarrow \sim N + H_2O$$

(析出)

图 12-1　阳离子电沉积涂装原理

按主要成膜材料组成，又将环氧涂料分类如下：

- 胺固化型漆
 - 多元胺固化环氧树脂漆
 - 聚酰胺固化环氧树脂漆
 - 胺加成物固化环氧树脂漆
 - 胺固化环氧沥青漆
- 合成树脂固化型漆
 - 环氧-酚醛树脂漆
 - 环氧-氨基树脂漆
 - 环氧-聚氨酯漆
 - 环氧-氨基-醇酸漆
- 脂肪酸酯固化型漆
 - 环氧酯漆
 - 环氧酯与其他合成树脂并用漆
 - 水性环氧酯漆
- 其他类型漆
 - 无溶剂环氧树脂漆
 - 粉末环氧树脂涂料
 - 超高分子量环氧树脂漆
 - 光固化环氧树脂涂料

12.1　防腐蚀环氧树脂涂料

金属的腐蚀是由其表面和周围环境中的介质发生化学或电化学反应，逐步由表及里，使金属受到破坏，丧失其原有性能。金属腐蚀是人们面临的一个十分严峻的问题，据粗略估计，每年因腐蚀而报废的金属材料相当于当年金属产量的 20% 以上。采用涂料作为防锈与防腐蚀是最为简便而有效的方法。通常是防锈漆

为金属用底漆，防腐蚀漆为面漆的配套系统。

12.1.1 纯环氧树脂涂料

以低分子量环氧树脂为基础的双组分涂料，可以制成无溶剂或高固分涂料。这类涂料由于交联度高，所以防腐蚀性能很好。其性能主要取决于固化剂的种类。这类涂料分二罐包装，使用前配制，环氧树脂以采用 E-44、E-42、E-20 为主，该类涂料室温下干燥，养护期 1 周以上。

（1）改性脂肪胺固化环氧防腐蚀漆　该类涂料可自配自用，成本低，操作简便。适用于贮槽、集水井等钢制品或水泥制品的防腐，据介绍在 16%～20%碳化氨水贮槽内壁刷涂 2 道可保护 2 年以上。参考配方见表 12-2。

表 12-2　配方 1

组　分	原　料	组成(质量分数)/%	组　分	原　料	组成(质量分数)/%
树脂组分	E-42 环氧树脂	50	固化剂组分	#593 固化剂	10.5～12
	甲苯	15		丙酮	3.5～5
	辉绿岩粉	25			

（2）己二胺固化环氧防腐蚀漆　使用己二胺作为固化剂可以得到柔韧性好的防腐蚀涂层。固化剂加入树脂组分后，室温下放置 2～3h 使之熟化后使用，可以避免出现涂膜泛白病态。参考配方见表 12-3。

该涂料系列由底漆、防锈漆、3 种面漆构成。配套施工，适宜于大型化工设备、贮罐、钢质贮油罐、管道内外壁的防腐蚀涂层。涂 2 道防锈漆，2 道白磁漆，于室温下干燥 15 天后的钢质油罐，贮存汽油 15 个月，漆膜无变化。

（3）聚酰胺固化环氧树脂防腐蚀漆　聚酰胺固化的环氧涂层与多元胺的涂层比较有以下优缺点：

① 可制得高弹性的涂膜；

表 12-3 配方 2

组分	原料	组成(质量分数)/%			
		白色	绿色	银灰色	防锈漆
树脂组分	E-20 环氧树脂(50%)	77.5	72.6	85	70
	钛白粉(锐钛型)	20.5			
	三氧化二铬		19.3		
	滑石粉		6.5		
	铝粉浆			15	
	三聚氰胺甲醛树脂(50%)	1.9	1.6		1.9
	硅油				0.1
	氧化铁红	0.1			28
固化剂组分	己二胺	2.5	2.4	2.8	2.3
	无水乙醇	2.5	2.4	2.8	2.3

② 施工性能好，和环氧树脂组分混合后，不需要熟化立即可使用，涂料的使用寿命长，对人体毒性小；

③ 能在较潮湿的钢铁、混凝土表面施工；

④ 涂膜的耐化学品性比多元胺固化环氧漆有所下降，尤其是耐碱性下降较明显。

此类涂料是两罐装，施工时按比例将两组分混合均匀，然后施工。

聚酰胺环氧漆配方见表 12-4 及表 12-5。

表 12-4 聚酰胺环氧漆配方 1

原料	底漆	磁漆(天蓝色)
成分 1:		
柠檬铬黄	12.12	—
锌铬黄	9.92	—
氧化锌	7.45	—
滑石粉(325 目)	2.72	—
铝粉浆(固体 60%)	5.50	—

续表

原　　料	底　漆	磁漆(天蓝色)
钛白粉(金红石型)	—	26.40
酞菁蓝	—	0.40
E-20 环氧树脂	17.18	36.35
30%丁醇,70%二甲苯混合溶剂	17.18	36.35
硅油溶液(1%)	—	0.50
合　计	100	100
成分2：		
聚酰胺树脂(胺值 200)	11.5	20
30%丁醇,70%二甲苯混合溶剂	11.5	20
合　计	23.0	40

注：性能　1. 附着力（划圈法），2级；

2. 弯曲试验，3mm；

3. 耐冲击强度，490.5N·cm；

4. 耐人造海水，浸6个月涂膜无明显变化；

5. 耐湿热性[(42±1)℃，相对湿度 95%]6个月涂膜颜色发花，无气泡。

12.1.2　环氧树脂沥青防腐蚀涂料

煤焦沥青有很好的耐水性，价格低廉，和环氧树脂有良好的混容性。将环氧树脂和沥青配制成涂料可获得耐酸碱性、耐水性、附着力强、机械强度大、耐溶剂性能综合的防腐涂层，而且比纯环氧漆价格低得多。因此该类涂料已广泛用于化工设备、水利工程构筑物、地下管道内外壁的涂层。它特殊的优点是具有耐水性、涂膜附着力好且坚韧，但它不耐高浓度的酸和苯类溶剂，不能做浅色漆，不耐日光长期照射。因煤焦油有毒不能用于饮用水设备上。

表12-6是聚酰胺固化环氧沥青防腐蚀漆的一组配方，用于地下输油管外壁防腐蚀。经试验涂层能耐60～70℃的盐碱性地下水，且有良好的抗渗透性。

表 12-5 聚酰胺环氧漆配方 2

原　　料	底　漆 (刷用)	面　漆 (刷或喷)	清　漆 (喷用)
成分 1：			
环氧树脂(当量 500)	12	33	50
混合溶剂	40(A)	34(A)	50(B)
氧化铁红	38	—	—
锌黄	8	—	—
云母粉	2	—	—
钛白粉(金红石型)	—	31.5	—
石棉粉	—	1.5	—
合　计	100	100	100
成分 2：			
聚酰胺(胺值 200)	4.2	11.5	17.5
混合溶剂①	4.2(C)	11.5(C)	17.5(D)
合　计	8.4	23.0	35.0

① 混合溶剂组成。

原　料 \ 种　类	A	B	C	D	E	F	G
甲乙酮	—	20	—	—	—	—	—
甲基异丁酮	—	20	28	—	—	—	20
溶纤剂	70	10	42	—	—	10	20
丁基溶纤剂	10	—	—	—	—	—	10
异丙醇	—	—	—	50	—	—	—
正丁醇	—	—	—	—	25	—	5
甲苯	—	50	30	50	—	—	45
二甲苯	—	—	—	—	75	90	—
高沸点芳香烃	20	—	—	—	—	—	—

注：A→B 溶解环氧树脂用；C→E 溶解聚酰胺树脂用；F→G 稀释剂。

12.1.3 无溶剂环氧树脂防腐蚀涂料

在空间狭窄、封闭的场所进行溶剂型涂料涂装施工时，经常会发生施工人员中毒、溶剂滞留和涂层固化不充分的问题。无溶剂环氧防腐漆可以避免上述问题的发生。由于这类涂料可以厚涂、快干，能起到堵漏、防渗、防腐蚀的作用。表 12-7 是用于混凝土贮油罐内壁涂料的参考配方。

表 12-6 聚酰胺固化环氧沥青防腐蚀漆配方

组分	原料	组成(质量分数)/%			
		清漆	面漆	中层漆	底漆
树脂组分	E-20 环氧树脂	28.0	19.6	11.2	11.3
	轻质碳酸钙		15.8	31.5	30.2
	铁红		5.2	10.5	11.3
	氧化锌				7.5
	煤焦沥青	35.0	24.5	14.0	6.7
	混合溶剂	23.0	25.1	27.2	27.4
固化剂组分	聚酰胺#300	7.0	4.9	2.8	2.8
	二甲苯	7.0	4.9	2.8	2.8
环氧/沥青(质量比)		0.8	0.8	0.8	1.7
颜料/树脂(质量比)		—	0.43	2.33	2.35
环氧/聚酰胺(质量比)		4	4	4	4
固体分/%		70	70	70	70

表 12-7 混凝土贮油罐内壁涂料配方（质量份）

树脂组分	E-44 环氧树脂	100
	异辛基缩水甘油醚	15
固化剂组分	#593 固化剂	2.5
	DMP-30	0.25

使用前固化剂组分加入到树脂中充分搅拌均匀后即可施工，在室温下干燥，养护 7 天后方可使用。

12.1.4 环氧树脂类防腐蚀涂料的发展方向

环氧树脂类防腐蚀涂料顺应着社会的要求，将继续朝着无公害化、节约资源和高品质化方向发展。

(1) 无公害化 为了达到无公害化最终的目标，目前采用两种方法：即无溶剂化或减少溶剂含量达到高固体分及树脂的乳化及水性化。前者采用低黏度液态树脂和必要的活性稀释剂，这种方法要解决原料成本高和固化时间长、喷涂困难等一系列问题；后者在高湿度的环境下固化时间延长、耐腐蚀性下降的倾向较严重。

(2) 高品质化　采用线型酚醛环氧树脂和各种胺加成物固化作为主要成膜材料，使交联网络间分子量缩小而提高玻璃化温度(T_g)，另外在涂料配方中采用络离子玻璃片状填料，赋予涂膜对环境的阻隔性能和氯离子透过性。

(3) 简化涂装工艺　简化涂装工艺解决低温下环氧类防腐蚀涂料的固化问题。目前较好的方法是采用异氰酸酯的预聚体与环氧树脂中的羟基反应交联固化。环氧树脂/多异氰酸酯，环氧树脂/胺固化型涂料的特征见表 12-8。

表 12-8　环氧树脂/多异氰酸酯，环氧树脂/胺固化型涂料的特征（沥青环氧为主要成膜材料）

特　征	环氧树脂/多异氰酸酯	环氧树脂/胺固化剂
涂膜形成	$R—NCO + R'—OH \rightarrow R—NHCOOR'$	$R—CH—CH_2 + R'—NH_2 \rightarrow$ $R—CH_2—CH—NH—R'$ OH
优点	低温固化性好，耐酸性较好	附着力强，耐碱性好，对基材适应性强
缺点	固化时间短，对温度和湿气敏感	低温固化性差，涂膜色泽易变黄，耐酸性也较好

12.2　电气绝缘环氧树脂涂料

绝缘涂料是电机、电器制造中必不可少的材料，其质量的好坏对于电工设备的技术经济指标和运行寿命起着关键的作用。电工绝缘涂料是绝缘材料中的重要组成部分。

绝缘涂料按其在电机电器中的用途分类如下。

漆包线绝缘漆、浸渍绝缘漆、覆盖绝缘漆、硅钢片绝缘漆、黏合绝缘漆。

电工绝缘涂料需要有全面、综合的性能，包括一般涂料的机械性能、防腐蚀涂料的耐化学品性能，当然主要有良好的绝缘

性能。

双酚A型环氧树脂具有上述综合性能，能制造漆包线漆、浸渍漆、覆盖漆、硅钢片漆、黏合绝缘漆。一般作为E级（120℃）、B级（130℃）绝缘材料用。使用酚醛型环氧树脂、有机硅改性环氧树脂其耐热等级可达到F级（155℃）。

环氧树脂漆除了耐电孤性比有机硅和三聚氰胺-甲硅树脂漆差一些，电绝缘强度比有机硅树脂漆差以外，其他机电性能都优于一般热固性树脂漆。

12.2.1 漆包线绝缘漆

环氧树脂漆包线绝缘漆在漆包线绝缘漆中是小品种。主要是利用环氧树脂有优良的耐化学品性、耐湿热、耐冷冻剂性，作为潜水电机、化工厂用电机、冷冻机电机、油浸式变压器的绕组和线圈。

一般均采用高分子量的环氧树脂E-05、E-03，固化剂为醇溶性酚醛树脂。例如#703、#284酚醛。从表12-9列出的数据来看，以E-03为原料的漆包线的性能比E-06要稍好一些。

表12-9 两种漆包漆性能的比较

项 目	E-06为原料漆包线	E-03为原料漆包线
耐热性	0.315mm线于125℃、72h老化后拉断处涂膜不露头，但有泡白	0.315mm线于125℃72h老化后拉断处涂膜不露头，不泡白
耐刮削性	0.315mm线在200g负荷下平均57.0次	0.315mm线在200g负荷下平均57.3次
电性能	0.35mm线平均电压7125V	0.35mm线平均电压7500V
耐苯性	0.09mm线耐苯后在棒上松开时，需要用手指轻挑	0.09mm线耐苯后在棒上松开时，自动松开

从表12-10中可以看出两种漆包线的实测结果都优于技术指标。但是由于它们的缠绕性、耐热冲击性能有限，影响了它的应用领域。

表 12-10　两种环氧漆包线检验结果

项　目	技术标准	E-03 为原料漆包线				E-06 为原料漆包线			
		#1	#2	#3	#4	#1	#2	#3	#4
铜丝线直径/mm	0.315±0.0!	0.315	0.315	0.315	0.315	0.315	0.315	0.315	0.315
漆包线最大直径/mm	0.355	0.35	0.35	0.35	0.353	0.35	0.35	0.35	0.353
漆膜颜色	表面无泡	不合格	不合格	不合格	合格	光洁	光洁	光洁	光洁
伸长率/%	15	27	27	28	27	27	30	29	29
弹性	拉断不裂	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
附着性	冲击不裂	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
电压/V	800	7000	7800	7000	7000	7500	7000	7000	7000
针孔/孔	7	0	0	0	0	2	3	3	3
刮削(200g)	平均 40m 以上	47	47	49	47	58	51	56	60
耐苯(60℃)	30min 不粘	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
热老化(24h)	拉断不裂	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格
(125 ± 5)℃,72h	拉断不裂	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格	合格

12.2.2　浸渍绝缘漆

电机绕组、电器线圈经过浸渍绝缘处理后可提高机械强度、电绝缘性，并使之具有良好的防潮、防霉菌、防盐雾性（称作三防性能）。

环氧树脂与多种漆包线漆有良好的相容性，因此是浸渍漆中的一大品种。从表 12-11 所列数据可以看出，环氧浸渍漆在浸渍漆家族中性能处于中上水平。

(1) 环氧酯绝缘烘漆　该涂料是由中等分子量环氧树脂与干性植物油酸经高温酯化聚合后，以二甲苯丁醇稀释，加入适量的氨基树脂配制而成。适用于浸渍湿热带电机电器线圈，耐热温度为 130℃。

表 12-11　各类浸渍绝缘漆的性能

浸渍漆	黏度(涂4杯25℃/s)	干燥条件	不挥发分/%	击穿强度/(kV/mm)		体积电阻系数/Ω·cm		吸水率/%(24h)	耐热等级
				常态	浸水	常态	浸水		
油改性酚醛树脂漆	30～50	(105±2)℃ 1.5h	45	60	20	—	—	—	A
氨基醇酸树脂漆	25～45	(105±2)℃ 2h	45	70	40	10^{13}	10^{12}	2	B
环氧酯漆	25～35	(115±5)℃ 2h	45	70	40	10^{14}	10^{13}	<1.5	B
无溶剂环氧漆	—	(130±2)℃ 1h	100	—	—	10^{14}	10^{12}	—	B
聚酯醇酸树脂漆	30～60	(150±2)℃ 3h	45	65	30	10^{15}	10^{14}	—	F
聚二苯醚树脂漆	30～80	—	50～60	90	72	1.1×10^{16}	1.7×10^{16}	—	H
聚酰亚胺树脂漆	—	(200±5)℃ 0.5h	10	70	40	10^{15}	10^{13}	—	H

根据环氧树脂酯化程度的不同，可获得烘干型浸渍漆。酯化当量在0.5以下的为烘干型，0.5以上的为气干型。可用来酯化环氧树脂的植物油酸为亚油酸和桐油酸等。参考配方（质量分数/%）见表12-12。

表 12-12　环氧酯绝缘烘漆配方

原料名称	烘干型	气干型	原料名称	烘干型	气干型
E-12环氧树脂	23.5	29.0	环烷酸钴	0.09	—
亚油酸	22.3	6.2	环烷酸铅	0.08	—
桐油酸	—	13.2	醋酸锌(外加)	—	0.005
特级松香	—	2.5	正钛酸丁酯(外加)	—	0.1
丁醇	4.7	10.0	合计	100.0	100.0
二甲苯	40.6	38.8			

环氧酯绝缘清漆的性能见表12-13。

表 12-13　环氧酯绝缘清漆的性能

a. 烘干型环氧酯绝缘清漆

检　验　项　目			指　标
外观			黄褐色透明液体，无机械杂质
黏度[涂 4 黏度计(25±1)℃]/s			20～35
酸值/(mgKOH/g)		≤	5
固体含量/%		≥	45
干燥时间[(115±5)℃]/h		≤	2
耐热性[(150±2)℃通过 φ3mm 不开裂]/h			50
击穿强度/(kV/mm)	常态[(25±1)℃，相对湿度(65±5)%]	≥	70
	浸水[浸入(25±1)℃蒸馏水中 24h]	≥	40
吸水率[浸于(25±1)℃浸蒸馏水中 24h 增量]/%		≤	1.5
体积电阻率/Ω·cm	常态[(25±1)℃相对湿度(65±5)%]	≥	1×10^{14}
	热态[(130±2)℃]	≥	待定
	浸水[浸入(25±1)℃蒸馏水中 24h]	≥	1×10^{13}

b. 自干型环氧酯绝缘清漆

检　验　项　目			指　标
外观			黄褐色透明液体，无机械杂质
黏度[涂 4 黏度计(25±1)℃]/s			50～70
酸值/(mgKOH/g)		≤	15
固体含量/%		≥	45
干燥时间/h	自干(25±1)℃	≤	24
	低温烘(60±2)℃	≤	2
击穿强度/(kV/mm)	常态[(25±1)℃，相对湿度(65±5)%]	≥	30
	浸水[浸入(25±1)℃蒸馏水中 24h]	≥	8

(2) 无溶剂环氧树脂绝缘漆　无溶剂环氧树脂绝缘漆是为了节约能源，减少有机溶剂挥发，适应环保要求而发展起来的。由

于它可以用各种配方来制造，适用于浸渍、滴浸涂装工艺以及热固化、射线固化等干燥工艺品种众多。

各种配方及制品性能见表 12-14、表 12-15 及表 12-16。

表 12-14　沉浸型无溶剂漆配方（质量分数/%）

原　料　名　称	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4
E-44 环氧树脂	36.4	40	13.2	35.0
TOA 桐油酸酐	22.7	20	19.8	—
松节油酸酐	22.7	20	—	—
苯乙烯	18.2	17.5	26.8	—
正钛酸丁酯	—	2.5	—	—
304 不饱和聚酯	—	—	13.2	—
284 丁氧基酚醛树脂	—	—	17.0	—
过氧化苯甲酰	—	—	0.13	—
对苯二酚	—	—	0.04	—
邻苯二甲酸二缩水甘油酯	—	—	—	30.0
异辛基缩水甘油醚	—	—	—	30.0
#595 固化剂①	—	—	—	5.0

① #595 固化剂为 2-(β-二甲胺基乙氧基)-1,3,2-三噁硼烷，系潜伏性固化剂。

表 12-15　滴浸型无溶剂漆配方（质量分数/%）

原　料　名　称	配方 5	配方 6	配方 7
E-51 环氧树脂	25.0	—	—
E-44 环氧树脂	—	—	31.7
苯基苯酚环氧树脂	—	50.0	—
苯乙烯	—	—	19.2
桐油酸酐	60.0	50.0	23.9
松节油酸酐	—	—	23.9
环氧丙烷丁基醚	15.0	—	—
二甲基咪唑乙酸盐	—	—	1.3
N,*N*′-苄基二甲胺	0.8	—	—
二甲基咪唑(乙醇饱和液)	—	0.5～0.2	—

表 12-16　无溶剂漆实测性能

指　　标	配方 1	配方 2	配方 3	配方 4	配方 5	配方 6	配方 7
黏度[涂 4 杯(20℃)]/s	50.8	45.5	24.6		236	85①	32.5
干性(130℃)/h	2	1	1.5		—	15min	2
挥发分(130℃ 2h)/%	23	23	43		45②	0.77	18.3
吸水率/%	0.6	0.65	0.9		—	0.97	—
击穿强度/(kV/mm)				见文中第(3)节叙述			
常态	83	140	99		45	94.1	90.5
120℃	53	87.2	67		22	—	75.5
受潮 24h 后	61	88.2	77		35	70	80
体积电阻系数/Ω·cm							
常态	5.6×10^{15}	4.6×10^{15}	2.9×10^{15}		1×10^{15}	$>1\times10^{14}$	5.8×10^{15}
120℃	1.9×10^{11}	1.4×10^{12}	3.7×10^{14}		1×10^{11}	—	—
受潮 24h 后	2.8×10^{15}	6.8×10^{15}	6×10^{14}		1×10^{15}	$>1\times10^{13}$	3.1×10^{15}
胶凝时间/min	—	—	—		16	—	8
防霉性/级	1	—	—		0～1	—	—

① 25℃。②120℃。

(3) 沉浸型无溶剂漆的性能　沉浸型无溶剂漆配方 4 的机械电绝缘性如下。

① 基本性能

外观	黄色透明液体	
脆化时间	160℃热板法	31～35s
*黏度(4 号杯)	初配	36s
	贮存　24 天	36.5s
	贮存　41 天	38.5s
	贮存　371 天	40s

* 在夏天的室温下贮存 41 天，在 40℃用 4 号黏度杯测定黏度；室温下贮存 1 年多的无溶剂漆在 40℃用 4 号黏度杯测定黏度。

② 电性能（涂膜固化条件 160℃/14h），见表 12-17。

表 12-17 沉浸性无溶剂漆的电性能

项　　目	室　温	130℃	浸水 15 昼夜后
tgδ(1000V 测)	0.44%	1.28%	2.13%
体积电阻率/Ω·cm	6.38×10^{15}	9.4×10^{12}	3.42×10^{14}
击穿强度/(kV/mm)	35.7	未测	29.7
ε	4.61	4.8	4.69

③ 其他性能　剪切强度 108.5MPa，马丁耐热 68℃，冲击强度 124.5kJ/mm^2。从数据可见这种涂料具有特殊的韧性。

④ 应用　这种无溶剂浸渍漆应用于中型交流高压电机的全粉云母带连续绝缘定子真空压力浸渍工艺中。使整个包好的粉云母带绝缘的线圈铁芯、线圈端部结构支撑件浸以环氧无溶剂漆。从而使电机定子中介电性能较好，与机械强度较弱的云母材料、玻璃纤维、有机合成材料等结合成为牢固、坚韧、耐化学性、耐潮、耐热良好的绝缘层，从而使定子线圈绝缘加工工艺方便（缩短工时，减少工序），可减少绝缘厚度，缩小电机体积，延长电机使用寿命。

（4）滴浸型无溶剂漆的应用　功率较小的电机定子、转子绕组绝缘采用滴浸工艺较多。整个工艺流程可分为 4 个阶段。

① 预热　工件是线圈则通电加热，否则用外部加热的方式，达到滴漆要求的温度。

② 滴漆　工件旋转移至滴漆装置下用倾斜法或水平法滴漆。

③ 凝胶　工件滴漆后平置，继续旋转一定时间，升温到 150℃左右使漆凝胶。

④ 固化　工件可通电或外部加热，继续加热固化。

以 J02（1～5）电机滴浸无溶剂漆为例说明滴浸工艺条件。

工件转速　25～35r/min

工件倾角　20°～35°

滴漆量　30～200ml/min

预热温度　40～100℃，2～4min
固化温度　(150±5)℃

12.2.3　粉云母带黏合绝缘漆

粉云母带是电机主绝缘材料即定子线圈的绝缘和槽绝缘的重要材料，主要用来黏合粉云母、磁极线圈、薄膜、层压板等绝缘材料。在B级黏合漆中的环氧树脂基料为主。

环氧类黏合漆因使用的固化剂不同而性能有明显的变化。例如，采用桐油酸酐(TOA)-环氧体系是B级绝缘材料，贮存条件：5℃以下，使用期3个月；而采用$^{\#}$594硼胺配合物-环氧体系在室温下贮存使用期为1年，也属B级绝缘材料。马来酰亚胺桐油酸酐（MTOA）是一种耐热环氧固化剂，由于耐热的酯环和亚胺存在，使固化物有较高的耐热性，可以作为F级绝缘材料用。

① TOA、MTOA粉云母黏合漆性能见表12-18

表12-18　TOA环氧和MTOA环氧黏合漆的性能

品　级		F级 MTOA	B级 TOA
项目	室温	0.0034	0.0069
	80℃	0.0128	0.0176
tgδ	130℃	0.0229	0.0542
	155℃	0.0098	0.1090
	180℃	0.020	0.2670
	浸水24h	0.040	—
体积电阻率/Ω·cm	室温	7.3×10^{16}	8.1×10^{15}
	80℃	7.2×10^{14}	1.4×10^{15}
	130℃	1.2×10^{14}	3.6×10^{13}
	155℃	1.4×10^{13}	3.0×10^{11}
	180℃	1.1×10^{12}	—
	浸水24h	2.6×10^{16}	—
ε	室温	3.18	3.88
	80℃	3.38	3.32
	130℃	3.90	3.20
	155℃	3.92	3.55
	180℃	3.84	3.69
	浸水24h	3.04	—

续表

品　　级		F级 MTOA	B级 TOA
击穿强度/(kV/mm)	常态	105.8	83.5
	130℃	95.6	16.0
	155℃	87.2	67.4
弯曲强度/Pa	室温	9.06×10^7	9.44×10^7
	155℃	3.52×10^7	—
耐热温度/℃		171	148

② #594-环氧树脂体系粉云母带的制造及性能

a. 涂料的制备　按E-12环氧树脂：E-44环氧树脂：#594＝60:40:5（质量比）称量，先将E-44环氧树脂、E-12环氧树脂投入反应釜，在60～70℃混合均匀，再加入#594固化剂，在80～90℃下混胶30min，混胶结束加入甲苯-丙酮混合溶剂（质量比1:1）配制成固体含量55%～60%的溶液搅拌均匀出料，黏度12～13s（室温25℃左右4号涂杯）。

b. 粉云母带制造与性能　采用电加热云母带机，烘房长6m，车速0.86m/min，带胶法生产烘房温度控制前温130℃，后温150℃，带子厚度0.14～0.15mm。性能见表12-19。

表12-19　粉云母带性能

性　　能	6101-604-TOA 粉云母带指标	644-6101-594 粉云母带实测值
厚度/mm	0.14～0.16	0.14～0.15
胶含量/%	37～43	37～40
挥发物/%	≤1	≤1
拉伸强度/MPa	≥10	17.2
击穿强度/(kV/mm)	39～31	42.7

两种黏合剂的性能见表12-20。

从表12-21中可以看出E-44-E-20-#594黏合漆的马丁耐热度较原来的TOA环氧漆有较大提高，两种胶的电气性能相似，

表 12-20　两种黏合剂的物理、机械、电气性能

性　　能	E-20-E-44-$^{-}$594 胶化时间(200℃)2～4min			E-44-E-20-TOA 胶化时间(200℃)3～4min		
配比(质量比)	60:40:5			35:15:50		
tgδ/%						
20℃	0.29	0.30	0.29	0.33	0.32	0.31
130℃	1.0	0.81	0.88	1.9	3.1	0.75
介电常数						
室温	4.0	4.0	4.0	3.8	3.8	3.7
130℃	4.2	4.0	4.1	4.8	4.8	4.8
体积电阻率/Ω·cm						
室温	3.8×10^{16}	4.8×10^{16}	2.2×10^{16}	4.6×10^{16}	4.6×10^{16}	4.4×10^{16}
130℃	6.5×10^{17}	6.7×10^{17}	4.8×10^{17}	4.5×10^{17}	6.5×10^{17}	3.1×10^{17}
马丁耐热度/℃	74	88	85	53	53	58
冲击强度/(kJ/m^2)	11.3	13.5	13.5	27.6	24.6	23.5
弯曲强度(室温)/MPa	116.9	107.4	105.1	88.6	96.3	85.9
固化条件 h/℃	3.5/170	3.5/170 + 48/130	5/170	3.5/170	5/170	14/170

介电常数、体积电阻率水平相似。在冲击强度上虽不及 TOA 环氧漆，但对应用没有影响。

经材料和应用试验证明这种粉云母带黏合漆在电性能、机械性能方面能满足大电机制造的要求，已在 50000kW 产品线圈生产线上使用。

12.2.4　覆盖绝缘漆

为了对已浸渍的绕组进行保护以防机械损伤、大气影响，通常采用的方法是涂刷覆盖漆。

环氧酯防霉绝缘漆是以环氧酯和氨基树脂为主要成膜材料，以二甲苯、丁醇混合溶剂稀释加入颜料经研磨制成的。该涂料耐热等级为 B 级，防霉性 0～2 级，经抗甩试验，涂膜在(130±2)℃，2500r/min，1h 后不飞溅。适用于湿热带电机、电器、精密仪表等绕组外层防霉用。参考配方见表 12-21。

表 12-21 环氧酯防霉漆配方

原料名称	质量分数/%	原料名称	质量分数/%
环氧酯漆料	66.7	环烷酸锌液	1.0
氨基树脂	6.4	二甲苯/丁醇	8.0
钛白粉	15.3	防霉剂	2.5
松烟	0.1		

铁红环氧-聚酯-酚醛覆盖绝缘漆的制造用 34%（质量分数）E-42 环氧树脂与 16%（质量分数）己二酸聚酯（酸值 340～360mgKOH/g）在 50%（质量分数）环己酮-氯化苯溶液中溶解，加热到（150±5)℃反应 3～4h，得到酸值为 8mgKOH/g 以下、黏度为 70～150s 的浅黄色黏稠液体，以它和丁基化酚醛树脂、氧化铁红配制，研磨成覆盖烘漆。该涂料具有优良的抗潮、防霉性能。参考配方见表 12-22。

表 12-22 铁红环氧-聚酯-酚醛覆盖绝缘漆配方

原料名称	质量分数/%	原料名称	质量分数/%
环氧聚酯涂料	49	醋酸丁酯	5.0
丁基化酚醛树脂	21	丁醇	5.0
氧化铁红	20		

12.2.5 硅钢片绝缘漆

为了耐油防锈，防止硅钢片叠合成体后间隙涡流产生和边缘增厚效应发生，在硅钢片上必须涂覆绝缘漆。

环氧树脂型硅钢片是用 E-03 高分子量环氧树脂、#621 线型环氧树脂和丁醇醚化酚醛树脂组成。参考配方见表 12-23。

表 12-23 硅钢片绝缘漆

原料名称	质量分数/%	原料名称	质量分数/%
E-03 环氧树脂	25	醋酸丁酯	5.5
#621 线型环氧树脂	3.7	丁醇	5.0
#284 酚醛树脂	17.3	环己酮	31.0
二甲苯	12.5		

12.3 汽车车身用环氧树脂涂料

汽车车身用环氧树脂涂料主要是离子电泳涂料，它一般是以水作冷却剂的水冷性环氧酯涂料，一般采用电沉积法进行涂装，它不同于一般的溶液型涂料，除了基本上保持了环氧树脂黏附性以外，其防腐蚀性能非常优越，专门用于大型生产的如汽车车身等钢铁制品的底漆涂料。这种被称之为聚合物电镀的涂装技术，在环氧树脂近十几年的应用中受到了很大的重视。在其他轻工业产品（如自行车、钟表、小五金制品等）方面应用范围也越来越广。

12.3.1 水溶性环氧酯的合成和电沉积涂料的配制

除了甘油型环氧树脂等少数多元醇缩水甘油醚之外，绝大多数的环氧树脂都不溶于水，要制成水溶性环氧酯，必须在环氧分子链上接上一定数量的强亲水性基团，例如，羧基、氨基、羟基、酰胺基等。但是这些极性基团仅能使环氧酯形成乳浊液，只有进一步中和成盐后才能获得水溶性。水溶性环氧酯电沉积树脂根据在水中电离的离子状态分成阴极电沉积树脂、阳极电沉积树脂两种，成为配制相对应涂料的主要成膜材料。

12.3.2 阳极电沉积涂料

最常用的方法是先用双酚 A 型环氧树脂与不饱和脂肪酸酯化反应成环氧酯，再以 α,β-乙烯型不饱和二元羧酸（或酐）和环氧酯上的脂肪酸双键加成而引进羧基，最后经胺中和成盐而成水溶性树脂。

常用的环氧树脂牌号为 E-20、E-12。油酸为亚麻油酸、豆油酸、脱水蓖麻油酸等，α,β-乙烯基酸酐常用的是顺丁烯二酸酐、反丁烯二酸、亚甲基丁烯二酸。常用的胺为一乙醇胺，二乙醇胺。

① 典型的配方及制备工艺

配方（kg）：

E-20 环氧树脂	195
亚麻油酸（酸值 195mgKOH/g）	500
顺丁烯二酸酐（纯度＞99%）	36.5
丁醇（工业品）	146
一乙醇胺（质量分数＞78%）	70～75

② 制备工艺　配方量的亚麻油酸加入反应釜中，升温到120～150℃加入全部环氧树脂，开动搅拌，通入二氧化碳，继续升温到240℃保温酯化。保温1h后开始取样测定酸值和黏度，当酸值达到35～40mg/g，黏度35～50s（格氏管25℃）时冷却，当温度降至180℃时，停止搅拌加入顺丁烯二酸酐，然后搅拌并快速升温到240℃保温30min。迅速冷却到130℃加入丁醇，搅拌溶解均匀后，液温冷却到60℃以下，分批加入一乙醇胺中和，当pH值达到7.5～8.5时出料。

③ 水溶性环氧酯电沉积铁红底漆配方（kg）

水溶性 E-20 环氧酯（固体质量分数 77%）	40.5	硫酸钡（沉淀型）	10.75
		滑石粉（325 目）	4.45
氧化铁红（湿法）	10.75	蒸馏水	33.35

配方中：颜料/基料＝1.0/1.2

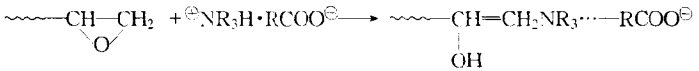
④ 制备工艺　将配方量的水溶性E-20环氧酯、铁红、硫酸钡、滑石粉加入配料罐中，搅匀。然后在三辊研磨机或砂磨机中研磨至细度50μm以下。

阳极电沉积涂料从20世纪60年代中后期发展起来，很快地达到了普及。但是为了使这种树脂保持良好的水溶解稳定性，必须将树脂中和到微碱性（pH＝7.5～8.5）。在这种碱性介质中高聚物中的酯键易水解，使涂膜性能下降，从而发生丝状腐蚀、结疱腐蚀等问题，从而影响了这种树脂在汽车车身底漆上的应用。

12.3.3　阴极电沉积涂料

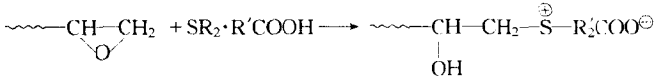
阴极电沉积涂料是由水溶性阳离子树脂、颜料、填料、助溶剂经研磨制成的。水溶性阳离子树脂的制造原理如下。

（1）环氧树脂的环氧基先与仲或叔胺反应再与酸反应生成季铵盐聚合物。



配入聚丙烯酸预聚体，可制成浅色涂料，其特点是涂料不会因金属离子而污染，防腐蚀性更好，原因是漆基的含氮聚合物对金属有钝化作用。

（2）以环氧树脂为原料生成叔巯基盐聚合物



典型的阴离子树脂的配方（质量比）：

E-20 环氧树脂	150	蓖麻油酸	50
二乙醇胺	33		

丙烯酸预聚物制备配方（kg）：

丙烯酸异丁酯	50	丙烯酰胺	10
甲基丙烯酸甲酯	20	亚麻仁油异丙醇醇解物	10
丙烯酸	10		

制造工艺　将环氧树脂加入到反应釜中，升温至 80～90℃熔融，开动搅拌，升温到 100℃左右，在 30min 内滴完二乙醇胺，在 100℃左右保温 0.5h。通氮气加入蓖麻油酸，并升温至 180～190℃，待酸值降至 5mg/g 以下，加入含量为 83% 的丙烯酸预聚物溶液 15 份，在 180℃下保温至酸值重新下降至 5mg/g 以下，降温至 100℃，停通氮气，加入 50 份异丙醇，在 80℃下加入 190 份水溶性酚醛树脂（45% 水溶液），搅拌 1.5h，按每 100 份树脂与 4.6 份醋酸比例，搅拌均匀出料。

其他可作为固化剂的还有水溶性三聚氰胺甲醛树脂、苯代三聚氰胺甲醛树脂、脲醛树脂。

12.3.4　两种电沉积涂料性能的对比

汽车工业中车身底漆目前基本上都改用阴极电沉积涂料，为

了进一步提高防锈能力，技术动向是提高电沉积涂料的涂装厚膜性。表 12-24 是阳阴极电沉积涂料的性能比较。从所列涂膜性能来看，阴极电沉积涂料比阳极电沉积涂料要高出几倍。

表 12-24　阳、阴极电沉积涂料的性能比较

品　种	电沉积涂料类型	阴极电沉积漆	阳极电沉积漆
涂料	品名 树脂类型	パクートッU30プテック水性环氧树脂	パクーエート-9000 水性环氧树脂
涂料特性	不挥发分/%	20	13
	pH 值	6.6	9.0
	比电导度/(μS/cm)	1600	2000
电泳特性	破裂电压/V	400	450
	涂料电压/V	250	250
	膜厚(浴温 30℃,30min)/μm	20	20
	库仑效率/(mg/℃)	35	23
	泳透力(钢管法)/cm	25	24
涂膜性能	烘烤条件	175℃/30min	175℃/30min
	铅笔硬度	3H	2H
	附着力	100/100	100/100
	耐冲击(1.27cm)/N·cm		
	耐水性(40℃)/h	500	500
	耐碱性(0.1mol/L NaOH)/h	>48	>48
	耐盐雾/h		
	未磷化处理,涂膜 10μm	>200	>48
	未磷化处理,涂膜 20μm	>300	>72
	锌盐磷化,涂膜 5μm	>200	>120
	锌盐磷化,涂膜 10μm	>400	>204
	锌盐磷化,涂膜 15μm	>600	>288
	锌盐磷化,涂膜 20μm	>800	>360
	耐杯突性/mm	4.5	4
	耐蚀性(40℃,240h,70%RH)/mm	0.5~1	2~3

12.4　船舶环氧树脂涂料

船舶涂料是用于保护船只、舰艇、海上石油钻采平台、码头

钢柱及钢铁结构件等不受海水腐蚀的专用涂料。船舶涂料类别多，由多种成膜树脂组成，其中环氧树脂类涂料用途如下：

车间底漆	环氧树脂富锌底漆
船底防锈漆	环氧树脂沥青防锈漆
船壳漆	聚酰胺固化环氧树脂漆
甲板漆	环氧树脂富锌底漆、环氧树脂云母氧化铁中间漆、室温固化环氧树脂面漆
压载水舱漆	环氧树脂煤焦沥青漆
饮水舱漆	室温固化环氧树脂漆
油舱	聚酰胺固化环氧树脂漆

12.4.1 环氧树脂富锌底漆

环氧树脂富锌底漆是以电化学腐蚀理论为依据而设计制造的防锈涂料。其腐蚀机理为 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$，标准电位是 $-0.76V$，$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$，标准电位是 $0.44 \sim 0.50V$。将两者组成电池，则锌是阳极，铁是阴极。将环氧树脂成膜材料把大量锌粉黏附在钢铁表面上，就形成连续的锌层，在水气、酸、碱作用下锌粉缓慢地生成$Zn(OH)_2$，$ZnCO_3$，$4Zn(OH)_2 \cdot ZnCl_2$等腐蚀物，当腐蚀物损坏时又露出新的锌粉层，电位差立即增大，产生较强的阴极保护作用。

考虑到防锈、附着力等各方面性能，以干膜中锌粉含量82%～85%为宜，锌粉粒度小于5μm占80%以上为宜。

环氧树脂富锌底漆有2罐装或3罐装两种，通常是3罐装。

甲组分　超细锌粉。

乙组分　E-20环氧树脂液中加入氧化铁及膨润土，气相二氧化硅。

丙组分　固化剂液，聚酰胺，其胺值为200。

环氧树脂富锌底漆绝大多数是用于成批铁材预处理或保养在工厂流水线上除锈去氧化皮，自动涂装、干燥，因此又称为车间底漆。

涂装环氧树脂富锌底漆的钢材有较好的耐热性，当切割或焊

接时，离焊缝处烧损仅有 8～10mm，是造船预涂保养钢板的主要底漆。

含锌量高的环氧树脂底漆焊接时所产生大量的氧化锌雾气会危害焊工的身体健康，因此目前的技术趋势是减少锌粉用量，干膜内锌粉含量为 40%～50%，而将氧化铁红、滑石粉或硫酸钡含量提高。

环氧树脂富锌底漆通常作为大型或超级油轮船壳底漆。

12.4.2 船底防锈涂料

船底漆涂刷在船舰水线以下，长期浸在水中，因此在船舶航行期间对船底无法进行维修保养。随着几十万吨超级油轮、深水码头钢桩、海上钻采石油、天然气平台等庞然大物的出现，需要使用长效高性能涂料呼声越来越高。环氧树脂沥青防锈涂料及纯环氧树脂防锈涂料能经受长期海水浸泡、干湿交替、阴暗潮湿的环境。因此它们是船底防锈涂料中的佼佼者。

(1) 环氧树脂沥青涂料

① 环氧树脂与煤焦沥青的比例　通常环氧树脂与煤焦沥青的配比是(4:6)～(6:4)，增加煤焦油沥青对固化剂调入后的涂料使用期能起到延长作用，但是在其上涂覆涂料时，层间附着力会有问题。因此从涂料的性能和经济综合考虑煤焦油与环氧树脂的比例一般不大于 60%。

选用环氧树脂 E-20 可获得附着力、干性俱佳的涂层。

② 固化剂的品种与比例　聚酰胺既是固化剂又可起到增韧剂的作用，它的用量为：w(环氧树脂)∶w(聚酰胺)=(2∶1)～(7∶3)(聚酰胺的胺值 400±20)。

另一种固化剂为己二胺、苯酚与甲醛反应产物属曼尼斯(Mannich)胺加成物，其优点是固化速度较快，能在气温 5℃左右使涂料固化，耐化学药品性亦较好。

③ 溶剂的组成　溶剂对环氧树脂煤焦沥青涂料的溶解性十

分重要。采用混合溶剂如甲苯、二甲苯、重质苯、丁醇、丙二醇、乙醚等对环氧树脂和煤焦油、聚酰胺都有很好的溶解性，不会发生析出现象。

(2) 水下施工用防锈涂料　大型水闸、石油钻井平台、码头钢管桩长期浸泡在水中，为了延长其使用寿命，有时必须采用水下施工涂装进行维修保养。

水下施工常用防锈涂料品种是无溶剂环氧沥青涂料，组分有E-44环氧树脂、丁基缩水甘油醚、煤焦油沥青、酮亚胺类固化剂、水凝固剂、触变剂(如气相二氧化硅、膨润土、高岭土)等。

12.4.3　船壳漆

室温固化环氧-聚酰胺涂料固化后能得到坚韧、附着力强、耐水、耐磨的涂层，所以能作为长效的船壳漆。由于涂刷在水线之上，为了提高这种漆的耐候性，配方中加入耐候性好的颜料。为了提高防护性能常用中间层漆环氧树脂铝粉底漆与环氧云母氧化铁底漆。这一组参考配方是典型的船壳漆。这种漆的缺点是日晒后易倒光影响外观。

灰色室温固化环氧树脂船壳漆配方，见表12-25。

表12-25　环氧树脂船壳漆配方

甲组分					
成　分	E-20环氧树脂	二甲苯丁醇	氧化锌	金红石型钛白粉	着色颜料
质量分数/%	30	29	30	10	1
乙组分					
成　分	聚　酰　胺		二　甲　苯		
质量分数/%	50		50		

12.4.4　甲板漆

甲板漆除了要求有耐水、耐晒、耐磨、耐洗刷之外，还要求耐石油、机油及具有防滑作用。

环氧树脂类甲板漆由三组涂料组成：

底漆——环氧树脂富锌底漆

中间漆——环氧树脂云母氧化铁底漆

面漆——环氧树脂甲板漆

环氧树脂铁红厚浆型甲板漆配方，见表 12-26。

表 12-26 环氧树脂铁红厚浆型甲板漆

成　分	质量分数/%	成　分	质量分数/%
E-42 环氧树脂	21.7	酰胺改性氢化蓖麻油	1.0
硫酸钡	18.5	二甲苯/甲基异丁基酮/	21.9
氧化铁红	19.7	丁醇 6/3/1(质量比)	
超细滑石粉	6.3	聚酰胺	10.9(分装)

防滑材料：粗粒聚乙烯或聚丙烯粉末，为了防止防滑材料在涂料中贮存日久后难以混合均匀，一般都在使用前按比例调入涂料中。

12.4.5 饮用水舱涂料

船舶饮用水舱是用船壁钢板焊接而成，易受水浸渍而锈蚀，饮用水被污染。目前大部分船舶的饮用水舱是采用涂料进行保护的。涂料品种大致有胺固化环氧树脂漆、无溶剂环氧树脂漆，均是室温固化型。由于这类涂料既要有良好的防腐蚀性、耐水性，又必须通过卫生标准，所以在配方设计时要选择无毒的原材料，固化剂常选用聚酰胺。

饮用水舱涂料配方，见表 12-27。

表 12-27 饮用水舱涂料配方

甲　组　分	底漆	面漆	甲　组　分	底漆	面漆
E-20 环氧树脂	23	22	乙二醇乙醚	2	2
氧化铁红	16	—	丁醇	2	2
钛白粉	—	13			
超细滑石粉	17	20	乙组分	底漆	面漆
酰胺改性氢化蓖麻油	1	1	聚酰胺	8	9
甲苯	12	12			
甲基异丁酮	10	10	二甲苯	9	9

续表

甲 组 分	底 漆	面 漆
E-44 环氧树脂	70	70
丁基缩水甘油醚	30	30
氧化铁红	35	—
钛白粉	—	35
超细滑石粉	20	25
酰胺改性氢化蓖麻油	2	2
乙组分 聚酰胺#651	55	

12.5 食品容器用环氧树脂涂料

金属罐、桶作为食品容器来说，在生产效率、流通性、保存性等各个方面，至今仍居食品包装材料的首位。金属品种有白铁、马口铁（锡钢）、铝箔。

为了保持食品在加工和长期贮存期内仍保持原有的特殊风味，因此需要避免包装罐、桶中的内容物与容器表面发生腐蚀、褪色等化学反应，就必须在包装容器的内壁涂上涂料。随着人们生活质量的提高，各国对食品中重金属的含量作了严格的限制，更有甚者，规定某些食品罐头必须有内壁涂料，否则不准生产销售也不允许进口。因此食品包装罐桶内壁涂料是十分重要的。

近年来罐头工业有两大变化，一是制空罐技术的发展，即深冲罐的兴起，内壁涂料的配方和施工设备都要有较大的改进；二是防止空气污染法规的建立，促使罐头内涂料向着高固分、无溶剂、水性涂料、粉末涂料的方向发展。

环氧树脂固化成膜后它的优点：①对金属内壁附着力强；②涂膜保色性好、不变色；③耐焊药性强，接缝处涂膜很少烧焦；④抗碱、酸性好。它的缺点是①抗硫酸、抗冰醋酸性不好；②涂膜非常容易透过硫化氢，缺乏抗硫保色性能。因此环氧树脂是通过和其他树脂并用后才用作食品罐头内壁涂料的。主要品种有如

下几种。

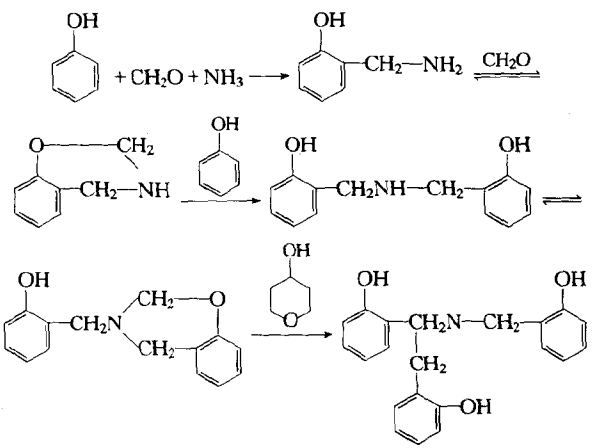
12.5.1 环氧树脂/酚醛树脂涂料

环氧树脂/酚醛树脂涂料（#214涂料）是环氧树脂漆中耐腐蚀性最强的一种，采用了高分子量环氧树脂为原料，柔韧性很好，由酚醛树脂固化的涂膜既能抗含硫食品又能抗含酸性食品的腐蚀，是目前各国使用最普遍的食品罐头内壁涂料。但它对pH值3.5以下强酸性食品和高蛋白食品，还不能阻止腐蚀现象的出现。

（1）主要成膜材料

① 高分子量环氧树脂（E-03） 它是相对分子质量在6000～8000的线型树脂，分子两端的环氧基距离很大，酚醛树脂固化后分子链的内旋转较方便，所以柔韧性很好。它的每一个聚合链节都有一个羟基，富有极性，对金属表面有很好的附着力。

② 可溶性酚醛树脂（#703酚醛树脂） 由氨催化苯酚、甲醛的缩聚反应，它和碱金属氢氧化物催化剂有相同之处，能生成各种含有羟甲基的缩聚物；但又有不同之处，氨不仅起到OH^-离子作用而且参与反应。据日本高桥、濑户等人研究，其反应按下式进行：



氨催化醇溶性酚醛作为食品包装用罐头内壁涂料的主要原料，其质量的好坏很重要。对于涂膜柔韧性要求高的，最好制备羟甲基含量少的树脂，这样可以降低交联密度；对于涂膜耐药品性要求高的，涂膜则要制备羟甲基含量高的树脂以提高交联密度。

E-03 环氧树脂和#703 酚醛树脂的混合比例一般按 7∶3 或 8∶2（质量比）进行。

环氧树脂和酚醛树脂相容很重要，若相容性不好，配成的涂料、涂膜色泽发暗，或出现小孔和收缩等弊病。用预聚方法可以防止这些弊病的发生。即按涂料配方的树脂比例，配成固体含量 50%的涂料，加热至 110～130℃，回流 0.5～2h，使部分酚醛树脂中的酚基羟基和环氧树脂中的环氧基起反应，此时酚醛树脂中的羟甲基在此预缩合中不会很多地和环氧基反应。有些资料中指出为了避免上述反应，使涂料的黏度上升过快，将 703 酚醛树脂和丁醇进行部分醚化。

（2）助剂　环氧树脂/酚醛树脂涂料中的溶剂以选用混合溶剂为好，其中应有一些高沸点溶剂有利于涂料的流平。如丁基溶纤剂、乙二醇乙醚、高级醋酸酯等。

有时为了矫正涂膜上出现的一些缺陷可以添加少量丙烯酸酯聚合物、硅油改性的高分子量不饱和脂肪酸胺等。

（3）环氧树脂/酚醛树脂的烘烤条件　工业化生产采用隧道式烘烤，一般为 205℃，10～12min。环氧树脂/酚醛树脂固化后的涂膜外观呈金黄色，光泽度在 85°以上，十分美观。在印铁行业中称作黄金板，除了主要作为食品罐头的内壁涂料之外，它常被作为糖果、饼干盒的外涂料打底漆。

用#214 涂料涂覆的马口铁被称作#214 涂料铁，它是食品制罐行业主要的中间产品。

12.5.2　环氧树脂/甲酚甲醛树脂涂料（FM 涂料）

养蜂场的贮蜂蜜桶，盐腌、醋腌、酱油腌的蔬菜，肉类在贮

运过程中一般都采用钢桶，每桶容积为 25～50L（最大的为 212L）。这些钢桶内壁也必须涂上涂料，以保护内容物不被污染。蜂蜜能使铁氧化，铁离子一旦进入蜂蜜，色泽就变深，透明度下降，口味变差。盐水对铁的腐蚀性很强，钢桶甚至会被烂穿。以前曾采用醇溶性酚醛、醇酸类涂料作为内壁涂料，但由于机械强度差，在运输过程中涂膜就脱落了。20 世纪 80 年代初期，我国为了完成出口蜂蜜的任务不得不到国外用高价买回涂料，来制造内涂装钢桶。后来组织攻关制造出了 FM 涂料实现了国产化，成本也大大降低。这种称为蜂蜜桶的钢桶由于可以连续周转，使用 2 年以上，在食品工业中被普遍采用，也可用来贮存番茄酱、盐渍食品等。FM 涂料主要成膜材料如下。

① E-03 环氧树脂。

② 醚化甲酚甲醛树脂　用甲酚代替苯酚可以制得耐水性、耐腐蚀性比普通酚醛树脂更好的树脂。

该树脂是用碱金属氢氧化物作催化剂，缩聚到热固性酚醛的 B 阶段状态，再用丁醇醚化树脂中的羟甲基使树脂能在室温下有很好的贮存稳定性。但烘烤过程中丁醇重新被分解出来，羟甲基使聚合物成为不溶不熔的三向体型结构，在此同时树脂中的酚羟基和环氧树脂中的环氧基起交联反应。

③ 颜料钛白粉、体质颜料等助剂　FM 涂料按配方规定将 E-03 环氧树脂溶液和甲酚甲醛树脂、钛白粉、体质颜料等配合，经砂磨机研磨后制得。FM 涂料性能见表 12-28（基材 45 号碳钢）。

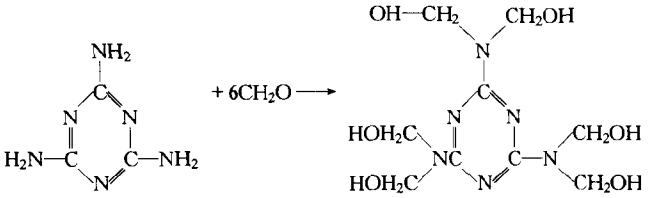
表 12-28　FM 涂料性能

项目	附着力	柔韧性 /mm	冲击强度 /N·cm	耐 5% 醋酸 121℃ 15min	5% 硫酸铜 室温 30min	外观
数据	1 级	2	490.5	无变化	无变化	平整

12.5.3 环氧树脂/氨基树脂涂料

三聚氰胺甲醛树脂是氨基树脂中耐热性、机械强度高的一类，它和高分子量环氧树脂配合能制得色泽浅、光泽度高、弹性好、抗腐蚀性、抗污性高的涂膜。

三聚氰胺和甲醛反应首先就生成多羟甲基衍生物。这种衍生物中有一羟甲基、二羟甲基、三羟甲基，理论上存在六羟甲基。



由于羟甲基过多，容易在贮存中就发生三聚氰胺甲醛树脂互相反应而交联，因此大多采用丁醇使之醚化。

环氧树脂/氨基树脂树脂涂层无色透明，气味小，强韧度好，最宜作为浅色水果罐头和果汁饮料罐头涂料的底漆。

环氧树脂/氨基树脂树脂中添加钛白粉后是酸性饮料罐和瓶盖专用涂料，称为白可丁。它对马口铁的附着力、耐药品性、耐焊药性、加工制罐性以及和乙烯基涂料的黏附力都较好，因此用作乙烯基涂料的底漆，用作啤酒、果汁、合成果汁等罐头盒的内涂料。环氧树脂/氨基树脂涂料的涂膜硫化氢透过性大，不宜用作抗硫涂料包装鱼、肉、豆类等食品。

12.5.4 环氧树脂/聚酰胺树脂涂料

空罐在加工过程中时常有以下情况发生：罐内接缝部位有切角露出铁基，易出现硫化铁污染食品；在弯折踏平处因涂膜伸长和变形而损伤；或者经过高温焊锡发生焦化，因此接缝部位的涂膜因种种原因受损，它是最易受到腐蚀的部位，这就需要用补涂涂料来补救加强其抗腐蚀性能。

接缝补涂涂料应具有干燥温度低、干燥时间短，最好利用焊

锡热量就能干燥固化。

我国绝大多数的制罐厂采用自配的环氧树脂/聚酰胺树脂涂料。参考配方如下（质量份）。

E-20 环氧树脂	100	丁醇	50
甲苯	50	#650 聚酰胺	20

当天配制 500g，该涂料 25℃下有 7h 的适用期。

近年来我国引进了几条粉末涂料静电喷涂补涂接缝生产线，大多数是采用环氧树脂/酚醛树脂类粉末涂料，这种涂装方法没有有机溶剂蒸发污染空气的问题。

12.5.5 易拉罐内外壁涂料（紫外光固化涂料）

易拉罐一般均是两片罐，由铝制深拉伸罐和易启封罐盖组成，铝质量轻易回收是其优点，但铝很易腐蚀，耐酸、耐碱性都差，易拉罐是直接饮用型包装容器，因此内外壁涂料都必须符合食品卫生标准。

易拉罐空罐生产线已实现了高速和自动化。每分钟生产 400 只标准罐的生产线早已投产，因此罐身、罐盖内壁涂装及罐身外壁涂装必须快速完成才能跟上自动化生产的节奏。

一种乳液型涂料由高分子量环氧树脂和带有羧基的胺类化合物反应产物，经中和后分散在异丙醇水溶液中而制得。这类涂料经美国莫比尔涂料公司不断地改进，其产品已大量应用于易拉罐内壁涂装。

由二羟甲基丙烯酸和二异氰酸酯丙烯酸羟乙酯反应制成带羧基的聚氨酯预聚体［D］和水性环氧丙烯酸酯［A］相混合制成水溶性光固化涂料。涂层干燥分两步进行，第一步加热使水分挥发，第二步用紫外线辐射固化。由美国联合碳化公司生产的两种产品已被美国 FDA 认可，已正式用于易拉罐的外壁涂装，内壁涂装试生产也在进行。其基本性能达到了环氧-三聚氰胺甲醛烘漆的水平，固化速度可提高 5 倍以上，无可燃物、无污染、节约

能源是它们最为突出的优点。详见表 12-29。

表 12-29 美国 UCC 公司两种水溶性光固化涂料基本特性

类别及牌号	环氧丙烯酸酯 AHC-1120	环氧-聚氨酯丙烯酸酯 AHC-1121	环氧-三聚氰胺涂料
干燥时间(110～120℃)/min	≤5	≤6	(170～180℃) 20～30
光固化时间/s	≤30	≤30	—
涂膜厚度/μm	15～18	15～18	15～18
埃里克森试验	8mm	8.5mm	5mm
附着力(划格法)胶带剥离	100/100	100/100	100/100
抗酸性(5% 醋酸水溶液中 0.1MPa 0.5h)	不泛白、不脱落	不泛白、不脱落	不泛白、不脱落
抗焊接性(250±5)℃ 锡罐浸渍 60s	不脱落、不焦化	不脱落、不焦化	不脱落、不焦化
涂料贮存稳定期	6 个月	6 个月	6 个月

12.6 土木建筑用环氧树脂涂料

土木建筑用环氧树脂涂料主要应用在桥梁防腐涂装、地坪(地基)衬装、水泥、管道内衬等涂装。由于其他在相关金属防腐蚀等章节中已有介绍，这节仅就地坪、水泥、管道涂装用环氧树脂进行重点介绍。

12.6.1 环氧树脂地坪涂料

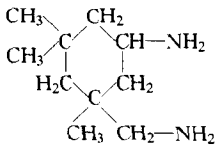
(1) 地坪涂料配方设计　地坪涂料的配方设计中有 4 个要素是关键。

① 主要成膜材料　环氧树脂及活性稀释剂是主要成膜材料。为了达到良好的流动性便于施工，一般均采用 E-51 环氧树脂或 E-44 环氧树脂，但在冬天施工的情况下为了提高反应速度并降低体系黏度，往往用双酚 F 型环氧树脂代替部分 E-51 环氧树脂。

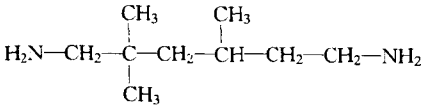
地坪涂料以无溶剂状态供应。除活性稀释剂应有良好的稀释

效果之外，不应给操作人员的皮肤、呼吸道带来刺激。常用稀释剂为异辛基缩水甘油醚或叔碳酸缩水甘油醚、新戊二醇二缩水甘油醚等。

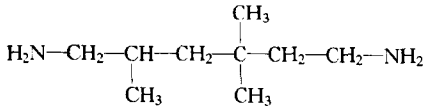
② 固化剂及固化促进剂　能室温固化的改性胺类，如丁基缩水甘油醚和二亚乙基三胺加成物，即#593 固化剂（3-氨甲基-3,5,5-三甲基环己胺）。



2,2,4-三甲基六次甲基二胺
（或2,4,4-三甲基六次甲基二胺）



2,2-二甲基-4-甲基-1,6-己二胺



2-甲基-4,4-二甲基-1,6-己二胺

固化促进剂　DPM-30

上述这些胺类固化剂毒性小，对湿气和空气中二氧化碳吸收量很小，不会发生涂层起雾、白化等弊病。

③ 填料　不仅可降低成本又能提高压缩强度、耐磨性、改善热膨胀系数、调节流动性，加入金属粉末可以制成导电性地坪，防止静电发生。有时设计某些填料浮在涂层表面起到防滑作用，这在肉类加工车间、润滑防锈油较多的机械加工车间是十分必要的。作为踏脚线涂装时则需添加触变剂。为了减少地坪的光泽，配方中还需添加消光填料。

④ 颜料　用来调配色彩达到标志、美观等目的。有些颜料如经致密 SiO_2 表面包膜的金红石型钛白粉和铬黄、铬绿、钛青绿、铁盐等配入到地坪涂料中能提高耐候性。地坪涂料的耐磨性是人们非常关注的性能。图 12-2 是各种铺地材料磨耗性的比较。

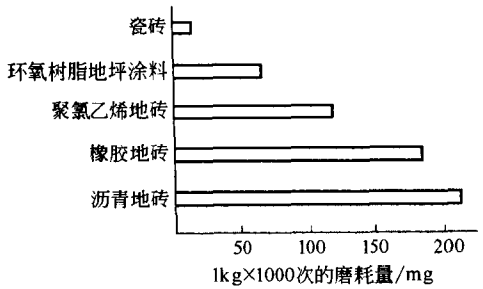


图 12-2　几种铺地材料的耐磨耗性比较

测试方法：ASTM-D-1044

从图 12-2 可以看出环氧树脂地坪涂料的磨耗量仅是 PVC 铺地材料的 53%，是一种优质的耐磨材料。

⑤ 预熟化固化剂的组分　环氧树脂地坪涂料的施工养护一般在室温下进行，气温和环境湿度对固化反应及最终涂层的性能有直接的影响。下面推荐的几组配方都是采用固化剂和少量环氧树脂预熟化的方法制得固化剂组分，详见表 12-30。这类固化剂均有一定的水分容忍性。

表 12-30　环氧树脂地坪涂料用固化剂组分（质量份）

组　分	IPD-A	IPD-B	IPD-TMD-C	TMD-D
IPD	100	100	55	—
TMD	—	—	45	100
稀释剂	88	88	88	88
水杨酸	12	12	12	12
环氧树脂（环氧当量 190g/mol）		20	40	40
物化数据				
黏度(20℃)/mPa·s	48	350	615	340
相对密度(20℃)	1.009	1.030	1.029	1.017
折光率 n_D^{25}	1.5198	1.5298	1.5309	1.5225
活泼氢当量/(g/mol)	85	99	108	104
水分容忍性 $V(H_2O):V$(固化剂)	0.63:1	0.38:1	0.28:1	0.35:1

(2)环氧树脂地坪的结构、配方及性能　环氧树脂地坪根据使用场合的不同，其结构有较大的变化，施工工法也不同。

① 砂浆工法（镘平工艺）涂料　这是最通用的环氧树脂地坪，结构如图 12-3 所示。只由底漆和砂浆涂料两种材料组成。

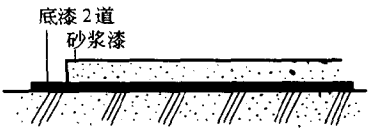


图 12-3　砂浆工法结构

混凝土地坪表面处理的地坪基材一般均为混凝土，它是一种多孔的充满疏松颗粒的材料，表面和内部都可能吸入水分，混凝土随着水泥标号、配方、养护时间的不同，其成分和碱性都在变化。其表面处理的方法以喷砂再经约 55℃ 的水蒸气熏为好。这样可以去除疏松的表面层、快速洗去污染并赶走水分。待混凝土干燥后，取样测定其表面可溶性物质、疏松附着物数量小于等于 1% 时可认为表面处理已完成。

对于混凝土地坪的凹陷多孔部分，用环氧快干腻子刮平。

快干腻子配方（质量份）：

E-44 环氧树脂	100	醋酸乙酯	20
#650 聚酰胺	35	300 号水泥	180
#596 快速固化剂	15		

底漆配方（质量份）：

E-44 环氧树脂	100	DMP-30	2.4
异辛基缩水甘油醚	30	石英砂（0.1～0.3mm）	200
#593 固化剂	24		

底漆涂刷 2 道，干膜厚度达到 30～40μm。

砂浆漆配方（质量份）：

甲组分			
E-44 环氧树脂	90	其他颜料	2
异辛基缩水甘油醚	10	沉淀硫酸钡	120
钛白粉	4	石英砂（0.1～0.3mm）	240
乙组分　IPD-A	45		

砂浆漆的施工采用镘刀镘干法，干膜厚度达到3.5～4mm。

这种环氧树脂地坪涂料用途如下。

a. 耐化学品腐蚀地坪，例如化工厂、食品原料加工、药物中间体、电镀、纸浆加工、化妆品、染料加工、车间、普通实验室、分析室的地坪涂装。

b. 耐油、耐水地坪制作，如炼油、榨油、机械制造、组装车间、加油站、浴场地坪涂装。

c. 防滑、耐磨、耐冲击地坪制作，如冷冻仓库、钣金车间等。

② 面层涂覆工法（自流平工艺）涂料　面层涂覆工法结构见图12-4。

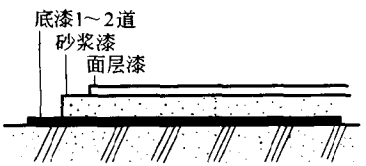


图12-4　面层涂覆工法结构

从图12-4可以看到这种工法是在砂浆工法基础上再加上一层面层涂料。

面层涂料是无溶剂型环氧树脂涂料，有自流平的特点，面层涂料除了使地坪美观之外，还起到了浸水不滑、清扫方便和消光的作用。

面层涂料参考配方（质量份）：

甲组分		乙组分	
E-44环氧树脂	90	IPD-TMD-C	45
钛白粉	4	异辛基缩水甘油醚	10
硫酸钡	10	其他颜料	2
石英砂（0.1～0.3mm）	66	滑石粉	20

用涂刷或自流平的方法在砂浆涂料上罩这种面涂料形成一层干膜厚度为1～1.5mm的面涂。在美国这类涂料已通过FDA标准，并列入制药厂GMP规范之中。

这种工法制作的环氧树脂地坪是为了满足清洁、卫生要求高的场所的涂装，如药品包装车间、医院手术室、集成电路生产车间、饮料灌装车间等。

③ 防滑工法涂料　防滑涂覆工法结构（见图 12-5）。

从图 12-5 可以看出这种工法也是在砂浆工法基础上再加上一层含有骨材（粗颗粒填料）的涂层。

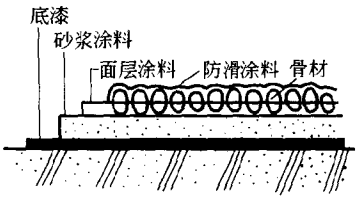


图 12-5　防滑地坪结构

防滑涂料是在环氧树脂涂料配方中，加入大量的粗颗粒填料组成，其配方如下：

防滑涂料参考配方（质量份）：

甲组分		乙组分	
E-51 环氧树脂	100	IPD-TMD-C	50
硅微粉	144	石英砂（0.1～0.3mm）	240
		颜料	适量

这种涂料黏度较大，施工采用镘刀镘平法，涂层干膜厚度在 0.7～1.2mm。在涂料镘平后在其上面撒满 1～2mm 粒径的石英砂骨材。由于浸渍了涂料后的骨材暴露在涂层上面，形成粗糙的表面，达到了防滑的效果。

防滑工法制成的环氧树脂地坪使用场合：肉类加工车间、地坪、停车场斜坡、船舶甲板等。

④ 耐寒型环氧树脂地坪涂料　这类涂料是作为冬季施工冷藏仓库、冷冻室地坪涂装之用，在固化条件上是为了满足 5℃左右 7 天的标准固化时间。

双酚 A 型低分子量 E-51 环氧树脂在 5℃左右黏度很大，并有结晶的倾向，反应活性变差；而双酚 F 型环氧树脂在 -30℃冷冻 10 天仍保持流动性，在 25℃下该树脂的黏度只有 E-51 的 1/4。它掺混在 E-51 环氧树脂中可以起到降低黏度、防止结晶和提高固化速度的作用。

在固化体系中加入多硫醇化合物使这类地坪涂料能在 5℃左右固化。如在 2℃左右施工，固化体系全部采用嵌段多异氰酸

酯。其涂层的耐磨耗性比纯环氧树脂涂料提高 2～3 倍。

耐寒型环氧树脂地坪涂料参考配方（质量份）：

甲组分		乙组分	
E-51 环氧树脂	60	TMD-D	45
聚醚双缩水甘油醚	20	双酚 F 型环氧树脂	20
石英砂（0.1～0.3mm）	180	硫酸钡	100
		颜料	适量
		多硫醇化合物	20

上述配方是按砂浆工法工艺要求设计的。

⑤ 环氧树脂沥青地坪涂料　环氧树脂沥青地坪涂料是环氧树脂类地坪涂料中价格最低廉的，但是由于沥青加入的缘故只能是黑色，装饰性较差，因此一般作为地下仓库、停车场、汽车修理厂等地坪涂装用。环氧树脂沥青地坪涂料的压缩强度和弯曲强度虽比混凝土高出 1 倍至数倍，但比上述几种涂料要差得多，不宜承受高摩擦和高冲击。

环氧树脂沥青地坪涂料参考配方（质量份）：

甲组分		乙组分	
E-44 环氧树脂	50	聚酰胺［胺当量（215±5）］	20
溶剂（二甲苯:醋酸丁酯=2:1）	25	煤焦油沥青（特种沥青 AN）	50
滑石粉	16	硅微粉	66

这种涂料的施工采用辊刷方法。

⑥ 导电性环氧树脂地坪涂料　在面粉、粉末涂料生产车间为了防止粉尘爆炸，在微电子装配车间为了起到电磁屏蔽作用，在化纤车间为了使静电释放都需要使用导电性环氧树脂涂料来涂装地坪。

导电性环氧树脂地坪涂料也有自流平、砂浆、涂刷型 3 种。基本配方同前所述，只是在填料中换用部分炭黑、铜粉、铝粉等。

表 12-31 是日本 ACR 株式会社生产的导电性环氧树脂地坪涂料的典型性能。

表 12-31　导电性环氧树脂地坪涂料的性能

项　　目	CSL	CRM	CZX
涂装方式	自流平	镘平(砂浆型)	涂刷型
标准干膜厚度/mm	1.5～2	3.5～4	二道涂刷 40～50μm
体积电阻率/Ω·cm	1.2×10^4	3.2×10^5	6.3×10^3
泄漏电阻/Ω	1×10^8 以下	1×10^8 以下	1×10^8 以下
硬度(邵氏 D)	80	90	H(铅笔硬度)
压缩强度/MPa	65.3	19.2	—
弯曲强度/MPa	75	35	—
拉伸强度/MPa	20.5	—	—
磨耗减量/mg	94	90	110
热变形温度/℃	60	80	—
对混凝土粘接力/MPa	2	3.5	100/100
压剪法测定	混凝土破坏	混凝土破坏	划格法测定
伸长率/%	5	—	—

多异氰酸酯固化环氧型涂料的性能见表 12-32。导电性环氧树脂地坪涂料的使用场合见表 12-33。

表 12-32　多异氰酸酯固化环氧型涂料的性能

项　　目	数　　据	磨耗试验(荷重 1kg×1000 次)
膜厚/μm	40	
铅笔硬度	H	涂膜于 25℃,浸泡在下列介质中
附着力(划格法)	100/100	
柔韧性/mm	2	3 个月外观无变化,10%HCl
伸长(埃力克森)	7mm 以上	
冲击强度(9.81N)	50cm 以上	30%H_2SO_4、20%NaOH、25%NaCl、蒸馏水
磨耗试验/mg	18	

表 12-33　导电性环氧树脂地坪涂料的使用场合

项　　目	CSL	CRM	CZM
对地坪的要求	美观易清理一般作业场所	防爆不燃型地坪、抗重压、高强度	耐磨、清洁、经济地坪、轻作业厂及仓库用
使用场合	工业用无尘室 精密机械厂	重工业厂房 化工厂、火药、火柴厂	精密机械厂 电子仪表厂

续表

项　目	CSL	CRM	CZM
使用场合	电子仪表厂 制药厂 食品厂 纺织防静电车间 造纸防静电车间 印刷防静电车间	煤气厂 饲料谷物厂 面粉厂 纺织厂 造纸厂 印刷厂	制药厂无尘室 胶片制造厂 仓库地坪

从表 12-34 可以看出环氧地坪的压缩强度是混凝土的 2～4.6 倍，弯曲强度是 5.5～12 倍。

表 12.34　几种环氧树脂地坪涂料的机械强度

性　能	自流平	砂浆型	环氧树脂/沥青树脂	耐寒型(－30℃)	混凝土
压缩强度/MPa	98	84.0	45.0	76.0	21.0
弯曲强度/MPa	33	30.0	15.0	25.0	2.7

从图 12-2 中可以看到环氧树脂地坪的磨耗量仅是 PVC 铺地材料的 53%，表 12-32 所列性能更为优异。

12.6.2　水泥管道内外壁涂料

水泥管道表面疏松且有气孔，本体和表面都有可溶物质，吸水率高，本身呈碱性不耐酸。要使它能耐多种化学品、延长使用寿命、减少流体阻力，必须在其内壁涂上涂料。

水泥管道内外壁涂料可以起到封闭多孔结构，阻止可溶物渗出，增加表面强度的作用，采用环氧涂料又可以使其耐多种化学药品。

由于水泥管是多孔疏松性材料，不宜使用溶剂型涂料，因为涂层一旦干燥后渗入细孔内的溶剂不能充分挥发，涂膜强度势必下降。过去还有一种观点认为水泥只要使用在外壁进行涂装就可以了，事实上外壁涂料虽然能阻止水分向管道内壁涂层的渗透，但是外壁涂层不可能完全不出现气孔。由渗透作用和毛细作用的合力，随着时间的进展，内壁涂层的压力会不断地增加，如果涂料的附着力差就会被顶破。而用环氧树脂制成的砂浆涂料在管内

壁涂装厚度达到2～3mm的话就能承受这种压力。

（1）水泥管道外壁涂料　表12-35的数据表示了水的渗透性和水泥的饱和时间取决于外壁涂料的成分。

试验所用的水泥管是用高频振动法制得的壁厚为80mm。从表12-35可以看出作为外壁涂料采用无溶剂型沥青涂料最好，沥青有很强的抗水渗透性，无溶剂型涂料可以达到良好的封闭性。

表12-35　外壁涂料成分与水的渗透性、水泥饱和时间的关系

外壁涂料类型	24h水的渗透率 /(g/cm²)	达到稳定状态饱和的时间
未经涂装水泥管	100×10^{-4}	约2个月
涂覆300μm沥青乳胶涂料管	85×10^{-4}	2～5个月
涂覆300μm沥青溶剂涂料管	2.5×10^{-4}	6～16年
涂覆300μm无溶剂沥青涂料管	0.5×10^{-4}	35～88年
涂覆300μm煤焦油沥青涂料管	0.7×10^{-4}	18～44年
涂覆500μm无溶剂环氧树脂涂料管	1.1×10^{-4}	15～40年

（2）水泥管道内壁涂料　水泥管道内壁涂料由无溶剂型环氧树脂底面涂料组成。

① 水泥管道内壁底涂料

水泥管道内壁底漆参考配方（质量份）：

甲组分		乙组分	
E-44环氧树脂	85	#650聚酰胺	50
沉淀硫酸钡	100	丁基缩水甘油醚	15
氢化蓖麻油	5	滑石粉	200

② 水泥管道内壁面漆参考配方（质量份）：

甲组分		乙组分	
E-44环氧树脂	85	#650聚酰胺	50
滑石粉	100	丁基缩水甘油醚	15
		氢化蓖麻油	5

12.7　粉末涂料

粉末涂料（powder coating），顾名思义，是一种粉末状的涂

料。采用静电涂装法或流动浸渍法涂布于被涂物的表面，使之附着，再加热（一种烧结原理）熔融成一体形成涂膜。这种无溶剂涂装是粉末涂料的最大特点，近年来其重要性日趋显著。粉末涂料有两种：一是在烘烤中仅熔融成膜的非反应型的粉末涂料（如聚氯乙烯、聚乙烯和尼龙），二是在熔融的同时发生交联反应的反应型粉末涂料（如环氧树脂、丙烯酸树脂、聚酯树脂等）。

粉末涂料具有省能源、省资源、低污染和高效能的特点，它与高固分涂料、无溶剂涂料、水溶性涂料等新型涂料一样具有很大的发展潜力。

环氧树脂粉末涂料的制造方法一般分为三种，即干混法、局部反应法（半固化法）和熔融混合法。目前以熔融混合法为主，差不多所有制品都采用此种方法制造。熔融混合法的工艺是将固化剂、颜料、流平剂加到固态环氧树脂中（软化点 90～110℃），采用热辊或捏合法混炼，然后将混合物粉碎分级制成环氧树脂粉末涂料。

（1）粉末涂料的优点

① 无溶剂、减少公害　粉末涂料不含任何溶剂，是100%固体分涂料，它的制造、运输和施工解决了因溶剂而造成的公害。

② 简化涂装工序，提高涂装效率　液体涂料的施工需经刮腻子、喷涂底涂料、水磨、喷面涂料等“三磨三抄”10 多道至 20 多道工序，加工周期 7～10 天。而粉末涂料涂装只需喷涂、固化、冷却等 3～4 道工序，一次成膜。能形成自动化生产，从而节省了能源和资源，提高了生产效率。

③ 粉末涂料损失少，并可回收再用　与液体涂料相比，粉末涂料可以直接涂覆到被涂物表面上去，经烘烤固化形成涂膜，而且未被涂上的粉末可以回收后再送入供粉系统中使用，从而大大减少粉末涂料施工中的损失。粉末涂料利用率均在95%以上。

④ 粉末涂膜性能高、坚固耐用　粉末涂料可以利用常温不

溶于溶剂的树脂，或利用不易溶解而无法液化的液体涂料高分子树脂来制造具有各种功能的高性能涂膜。且粉末涂料在制造或形成涂膜时没有溶剂加入和放出，不易形成贯通涂膜的针孔，可以得到致密的涂膜。与液体涂膜相比，粉末涂膜更加坚固耐用。

⑤ 可实现一次性涂装　粉末涂料一次涂装就能得到 50～300μm 厚的涂膜，并且不易产生液体涂料厚涂时的滴垂或积滞，不发生溶剂针孔，不造成厚膜涂装的缺陷，而且边角覆盖率也很高。而液体涂料一般一次涂装的膜厚在 5～20μm，如果要得到厚涂膜或中高档要求的涂膜，必须经过多次涂装方可实现。

(2) 粉末涂料的缺点

① 换色困难　粉末涂料的涂装需要一整套设备（供粉器、喷粉室、回收系统等），如果要换色不易在短时间内进行彻底的清理。

粉末涂料的色泽也不可能像液体涂料那样用原色料调配。

② 不易薄涂层　粉末涂料的膜厚一般均在 50μm 以上，要实现 40μm 以下的涂膜十分困难。

③ 涂膜的装饰性不如液体涂料　由于粉末涂料是借助加热熔融而流平在被涂物上，由于其熔融黏度高，易呈轻微橘皮状，涂膜的装饰性不如液体涂料。

12.7.1　环氧树脂粉末涂料的组分

环氧树脂粉末涂料的组成，是由专用的树脂、固化剂、流平剂、促进剂、颜料、填料和其他助剂配成，它的生产方法与传统的溶剂型涂料有所不同，粉末涂料的生产工艺仅是物理性混溶过程，它不存在着复杂的化学反应，而且要尽可能控制其不发生化学反应，以保持产品具有相对的稳定性。其生产过程可分为物料混合、熔融分散、热挤压、冷却、压片、破碎、分级筛选和包装工序。

(1) 环氧树脂（以双酚 A 型环氧树脂为例）　作为粉末涂料

用的，平均聚合度宜控制在4～9之间，随着环氧树脂分子量分布的不同，树脂的性能与应用情况也有所改变。

理论上环氧树脂中的环氧基含量与分子量成反比，即树脂分子量增加，环氧基含量下降，软化点相应高些，固化产物具有较好的弯曲和抗冲击性，粉末涂料的贮存稳定性也较好。反之树脂中的环氧基含量增加，软化点就相应偏低，但它的活性和极性反而较好，交联密度增加，固化产物附着力、黏结性和润湿性都优良。但是软化点过分低的树脂所制成的粉末易结块。

(2) 固化剂　环氧树脂可选用的固化剂种类很多，但适合热固性粉末涂料的品种较少，因为它有特殊的要求。

① 与成膜的物质（包括树脂、助剂、颜料、填料等）有良好的混溶性。

② 在室温下不与树脂发生化学反应，只有当加热到固化温度时，才迅速和树脂发生交联反应，因此它是一种潜在性固化剂。

③ 在粉末制造过程中，应不产生化学反应。环氧树脂粉末涂料的贮存寿命取决于所使用的固化剂。为了延长贮存寿命，往往需要使用较高温度下起反应的固化剂，例如芳香族多元胺、羧酸酐、羧酸酰肼、双氰胺、三氟化硼胺配合物等。有时根据使用需要，也采用酚醛树脂和三聚氰胺甲醛树脂。选择固化剂的要点是综合考虑熔融混炼时的稳定性、制成涂料粉末后的贮存寿命和熔融时的固化性。

④ 在涂装烘烤过程中，与粉末涂料配方中的其他组分配合后，应有较好的熔融流动性和润湿性，以便制得平整、光滑的涂膜。

⑤ 固体状，易于粉碎和分散，无毒、无味、无有害气体排出。

由于以上条件的限制，可供使用的固化剂有胺类、酸酐类、

酰肼类等。

（3）流平剂　在粉末涂料成膜过程中，粉末的熔融、流平、固化等，几乎是同时发生的。熔融黏度在开始 2～5min 时间内迅速增大，因此要想获得流平性极佳的涂膜表面是较为困难的，为改善粉末涂料的熔融流动性，常在组分中加入适量的有助于粉末流动的助剂——流平剂。

流平剂除改善粉末热熔融中的流动性外，还能调整涂膜的表面张力，消除成膜时可能出现的严重结皮及缩孔等现象，以获得平整、光滑、丰满的涂膜。

流平剂大多采用丙烯酸酯聚合物。它是一种高黏度透明液体，耐光和热稳定性好，与多种树脂（环氧树脂、聚酯树脂等）有较好的混溶性，在粉末涂料组分中用量一般为 0.5%～1%。此外，还可用有机硅改性树脂、酚醛树脂、氨基树脂、醋酸丁酸纤维素等作为流平剂使用，其用量约为 1%。

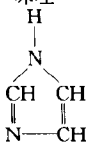
（4）颜料及填料　粉末涂料同溶剂型涂料一样可配制成五彩缤纷的颜色，因此颜料是粉末涂料的重要组成部分。颜料不仅给涂膜色彩，以遮盖住被涂物的底层，并赋予被涂物表层以装饰性和美感，更主要的是提高了涂膜的物理机械性能和防腐性能，有的还可以滤去紫外线等有害光波，从而提高涂膜的耐候性和保护性，以延长涂膜的寿命。

（5）环氧粉末树脂涂料的固化体系

① 与双氰胺的固化　双氰胺的熔点为 210℃，在 130℃以下不与环氧树脂反应，其涂膜不易泛黄，原料价廉易得，因此在开发初期使用较为普遍。但是和环氧树脂的混合性较差，要在 200℃固化 30min 才能使反应完全。所以有添加咪唑类固化促进剂的必要，使其固化条件降为 180℃/30min。

② 与咪唑化合物的固化　用于环氧树脂粉末涂料的咪唑类固化剂有咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑。

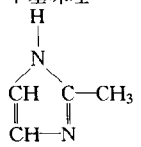
咪唑



相对分子质量 68

熔点 88～90℃

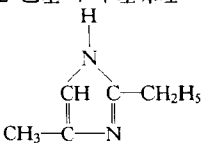
2-甲基咪唑



相对分子质量 82

熔点 136℃

2-乙基-4-甲基咪唑

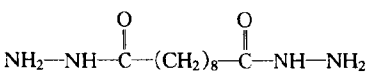


相对分子质量 110

熔点 45℃

咪唑类固化剂最突出的优点是固化温度较低，180℃/15min以内可完全固化。但从涂膜诸多要求考虑不宜单独使用，因为它所形成的涂膜流平性和机械强度较差，附着力也欠佳，涂膜在烘烤过程中易泛黄，所以在制造浅色和白色粉末时不能采用。当用双氰胺作为固化剂时，添加少量咪唑作为固化促进剂，则可降低固化条件，其用量一般为0.1%～0.25%。在酸酐中作固化促进剂时，使用量为0.5%～2.5%。

③ 与二酰肼类的固化　二酰肼类固化剂最常见的有己二酸二酰肼、间苯二酸二酰肼和癸二酸二酰肼（俗称癸肼），其结构式为



从分子结构看它有6个活泼氢原子，但由于其中两个氢原子不在分子的端位，其反应可能性很小，因为羰基的存在影响了它的活性，所以癸肼在环氧树脂体系中的固化速度不是很快，约需要170℃/20min才完全固化。

④ 与酸酐的固化　在环氧树脂粉末涂料中，一般不采用多元酸类作为固化剂，因为酸类化合物在固化反应时易出现副产物，造成涂膜有针孔、缩孔等缺陷。

上述四类固化剂与环氧树脂的粉末涂料的特性如表12-36所示。

⑤ 与酚醛树脂的固化　线型酚醛树脂同环氧树脂组合后，

表 12-36　固化剂种类及环氧树脂粉末涂料的特性

性　能	固　化　剂			
	双氰胺	二酰肼	咪唑系	酸酐系
	固　化　条　件			
	200℃/20min	170℃/20min	140℃/20min	180℃/20min
光泽	C	B	C	A
平整性	B	B	D	A
硬度	A	A	B	A
柔韧性	B	B	B	A
冲击强度	B	B	B	B
白度	D	C	D	A
耐沸水	A	A	A	A
耐污染	B	B	B	B
耐湿热	B	B	B	B
耐盐雾	A	B	B	B
户外曝晒	除粉化外，均无异常现象			
耐结块（40℃，1个月）	A	A	B	C
制备作业性	A	B	D	D
价格	便宜	高	高	高

注：优劣次序为 A>B>C>D。

能制得贮存稳定、涂膜物理机械性能、耐化学药品性和耐沸水性均优良的粉末涂料。组分中添加 DMP-30 之类固化促进剂可以调整反应进程，另外由于它的涂膜无异味和毒性，可以用来涂装食品罐头及容器。表 12-37 以酚醛树脂为固化剂的环氧树脂粉末涂料配方。

表 12-37　用酚醛树脂为固化剂的环氧粉末涂料配方（质量份）

环氧树脂	750	胶化时间 180℃/113s
酚醛树脂	250	固化条件 200℃/10min
DMP-30	7.5	涂膜厚度 15～25μm
流平剂	7	涂装在铝、马口铁上后在沸水蒸煮 2h，涂膜无异常

（6）环氧树脂粉末涂料的应用领域　环氧树脂粉末涂料被广

泛用于电气绝缘、防腐及对装饰要求不太苛刻的产品上进行涂覆。主要应用场合如下。

① 管道和阀门行业　防腐管道、石油输送管、污水管、船舶用水管、煤气管和阀门部件等。

② 金属家具　钢家具、文件柜和钢椅等。

③ 厨房用具　液化气钢瓶、煤气灶具和脱排油烟机等。

④ 建筑行业　门锁、建筑用钢筋和钢模板等。

⑤ 电器行业　电子元器件、线圈和电机转子的绝缘包封等。

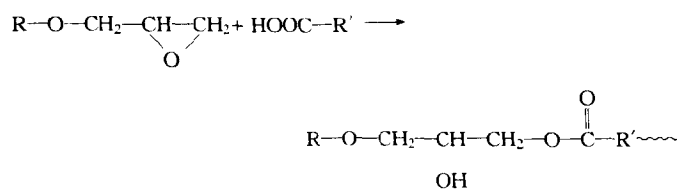
⑥ 仪表行业　仪器、仪表的外壳涂装。

12.7.2　环氧树脂/聚酯树脂粉末涂料

环氧树脂聚酯树脂粉末涂料是在欧洲首先发明并实现工业化生产的。在世界粉末涂料总产量中约占 50%，国外称这类粉末为混合型粉末涂料。

因该体系粉末涂料应用范围广、工艺简单、易于制造、成本较低，其涂膜具有流平性好、高光泽、物理机械性能和耐化学药品性能好的特点，是一种通用型粉末涂料。因此各国发展很快，现已成为粉末涂料的主导产品。

“顾名思义”该粉末涂料的配方设计，应选用相匹配的环氧树脂与聚酯树脂交联而成。其固化反应是由环氧树脂中的环氧基与聚酯树脂中的羧基交联成膜，反应式如下：



（1）配方设计原理　环氧树脂与聚酯树脂的配比，可参照环氧值和酸值来调整两种树脂的不同用量，制出性能各异的粉末涂料。

(2) 配方设计要点和技术参数　该粉末涂料的组分中，随着聚酯树脂用量的增加，涂膜的流平性、光泽度、耐候性有所改善，耐过度烘烤、抗泛黄性相应提高；反之耐碱性及硬度有所下降。根据聚酯树脂的酸值相应调整环氧树脂的用量和型号，可配制出性能不同的粉末涂料，这是主要成膜物质之间的调整，因此要注意两种树脂的反应性和交联的平衡关系。

环氧树脂聚酯树脂粉末涂料的固化条件一般为 180℃/10min。如在配方中添加 0.05%～0.2%咪唑类和苄基类固化促进剂，可加速开环反应的进行；也可添加 3%～5%金属氧化物，如氧化锌、氧化铝、氧化锆等，以降低固化温度，但加入量不能过大，固化速度的快慢主要还是靠两种树脂间的官能团密度的分布状态起作用。

(3) 环氧树脂/聚酯树脂粉末涂料的应用　环氧树脂聚酯树脂粉末涂料因其具有环氧树脂粉末涂料和聚酯树脂粉末涂料的双重优越性，所以其应用范围也较为广泛。

① 家电行业　冰箱、洗衣机、微波炉、热水器和电饭锅等。

② 仪器仪表行业　仪器仪表外壳、医疗器械和光学仪器等的涂装。

③ 轻工行业　照明灯具、钢制家具和日用铝制品等。

④ PCM 钢板（金属预涂钢板）　西欧现已实用化，其固化条件为 240℃/80～300s，广泛应用于家电产品壳体。

⑤ 其他行业　货架、书架、商业机械等。

制造环氧树脂聚酯树脂粉末涂料所采用的生产设备与环氧树脂粉末涂料略同，其生产工艺流程分下列步骤进行。

树脂粗破碎→配料→预混合→熔融混炼→压片冷却→细破碎→分级筛选→检验→装箱→编号→包装→入库。

上述工艺流程就是先将两种树脂破碎至 20～60 目，将配料加入高速混合机内，混合 5～15min 后再进入挤出机（单螺杆或

双螺杆）混炼，挤出机送料段温度为 60～80℃，出料段温度为 110～130℃，出料压片冷却，再送入粉碎筛选机组（即 ACM 磨）破碎分级过筛，粉碎粒度 180 目以上 100%通过，通过检验合格装箱（20kg）编号（备查）入库待发。

12.7.3 环氧树脂酚醛树脂防腐型粉末涂料

环氧酚醛防腐型粉末涂料是以环氧树脂和酚醛树脂为基础的成膜物质，它具有优良的耐酸、耐碱、耐溶剂、耐热、耐湿寒等性能，是防腐材料中比较理想的一种涂层，它的应用范围很广，是粉末涂料扩大应用领域的一个重要品种。近年来，随着我国石油工业的迅速开发，想必环氧酚醛防腐型粉末涂料将会有较快的发展步伐。

环氧酚醛防腐型粉末涂料中酚醛树脂具有环氧树脂的改性剂和固化剂的双重作用，将两种树脂混合后，经烘烤可发生缩聚反应，得到环氧酚醛树脂缩聚体。由于酚醛树脂所含的羟基较多，因此能与更多的环氧基起反应，故交联密度高，它具有比纯环氧树脂更高的耐热性、机械强度和防腐性，而且价格比较便宜，更有利于推广应用。

该粉末涂料中的酚醛树脂，可以使用热固性酚醛树脂，也可以使用热塑性酚醛树脂。热固性酚醛树脂是苯酚与甲醛在碱性介质下形成的，它具有较高的活性基团，主要是羟甲基与环氧树脂中的羟基起反应。采用热固性酚醛树脂与环氧树脂制成的粉末涂料，由于它们之间的混溶性较差，故涂膜的性能不够理想，而且生产工艺不易控制，成品贮存稳定性亦差，所以此法应用得较少。

热塑性酚醛树脂在粉末涂料中应用得较多，该树脂是以苯酚与甲醛在酸性介质下形成的线型产物，它与环氧树脂的反应，是酚羟基与环氧基之间的反应，酚基不限于苯酚，也可采用酚的衍生物，制成取代基苯酚，如甲酚甲醛树脂、叔丁酚甲醛树脂、苯

基苯酚甲醛树脂等，它们的活性虽然较弱，但与环氧树脂有良好的混溶性，故涂膜的性能都比较好，如机械性能、防腐蚀性和光泽度等。

环氧酚醛防腐型粉末涂料具备着这两类树脂的优点，有环氧树脂附着力及柔韧性和抗碱性好的特点，又有酚醛树脂抗酸性、抗溶剂性好的特点。原来环氧树脂中羟基和酚醛树脂中的酚羟基通过交联反应后，形成了稳定的苯环和醚键，其中环氧树脂中存在的羟基，是属脂肪醇性能，遇碱也不受影响，因此，他们之间的缩聚产物具有优良的防腐蚀性能，是性能比较全面的一种防腐型涂料。

环氧酚醛防腐粉末涂料中采用的环氧树脂，应该选用相对分子质量 1400、2900 及 3750 等高分子量品种为好。因为这类环氧树脂与酚醛树脂的反应速度快，树脂的分子链较长、弹性好，这样与酚醛树脂并用时，能改进酚醛树脂弹性差的缺点，同时这种高分子环氧树脂与酚醛树脂固化后，具有更好的防腐性、抗化学性和热稳定性。考虑到粉末涂料的生产工艺特性和颗粒熔融流平的可能性，防腐型粉末涂料采用的环氧树脂的相对分子质量应以 1400 为主，高分子量的环氧树脂为副的搭配比较合适。

由于环氧树脂与酚醛树脂之间的反应活性较弱，所以涂层的成膜固化温度需在较高的条件下进行（约 200℃）。如适量加入咪唑之类的催化剂，可以适当降低固化温度。同时酚醛树脂在高温烘烤时很容易变色，故固化涂膜颜色变暗，所以这类涂料不宜制成浅色或鲜艳颜色的涂膜。在制订粉末涂料配方时，环氧树脂与酚醛树脂不必以精细的当量关系计算，可根据具体的应用性能要求进行配比调节。一般来说，酚醛树脂用量多，会提高耐热性、防腐性，但涂膜易发脆。目前该类涂料被广泛应用在石油化工方面的防腐，如贮罐、管道等。

除上述技术路线外，在国外有专门用于防腐型粉末涂料上应

用的酚醛改性环氧树脂，而且牌号很多，有 ARALDITE GT 7220、ARALDITE GT7255，且有专用的固化剂，可根据对防腐性能的要求和施工应用的工艺不同进行选择。它们配制成的粉末涂料其主要性能是：180℃，胶化时间为 24～35s，冲击强度达 1.57kN·cm，杯突试验深度为 8.7～9.0mm。

颜料和填料在防腐涂料中占有重要地位，它对防腐性起到一定的功效，它可以充实到涂层的组织结构中，形成质地致密而坚固的涂膜，起到化学的、物理的钝化和封闭作用。

一般颜料和填料，从防腐作用方面的观点来衡量有三种类型，即阻蚀性，如铬酸锌、锌粉、红丹和氧化锌等；中性的如氧化铁、硫酸钡等；刺激性的如炭黑、石墨等。在拟定防腐蚀涂料时，应尽量避免用刺激性的颜料，适量加有阻蚀性和中性的颜料和填料，当然阻蚀性颜料用量越多越好，但它会给制造上和成本上带来一些困难，如涂料熔融黏度变大，不利于挤出和流平，同时涂膜日久后会变脆。因此，一般以与中性颜料或填料混合应用为好。

12.8 环氧树脂涂料的新动态

从环境保护和安全角度出发，涂料今后向粉体化、乳液化、水溶性化、无溶剂化方向发展，另外在此领域中同时要求低黏度化、速干性、低温或室温固化性、表面性化。围绕这些要求提出了一系列的研究课题。

作为罐用涂料，饮料罐的内涂料是其最大用途，提高此种涂料的纯度和消除气味是重大研究课题。环氧树脂具有优良的抗腐蚀性能，制成电泳涂料已广泛应用于汽车工业。作为固化剂，封端异氰酸酯已获得日益广泛的应用，在此种应用领域，降低烘烤温度，已成为重要的研究课题。

第 13 章　纤维增强环氧树脂基复合材料

树脂基复合材料也称纤维增强塑料（FRP），是 1932 年在美国问世的，目前技术比较成熟，是应用最为广泛的一类复合材料。这种材料是用短切或连续纤维及其织物，增强热固性或热塑性树脂基体，经过复合工艺而成的。

热固性树脂在初始阶段流动性很好，容易浸透纤维增强体，同时工艺过程比较容易控制，因此这类复合材料成为当前的主要品种。热固性树脂早期有酚醛树脂，随后有不饱和树脂和环氧树脂，近年来又发展了耐热性能更好的双马来酰胺和聚酰亚胺树脂。但是，由于环氧树脂基体对各种纤维增强材料具有良好的浸润性，同时又具有粘接力强、固化收缩率小、尺寸稳定性好、优异的加工成型性能，因此环氧树脂基复合材料目前仍然是高性能树脂基复合材料中应用最为普遍的复合材料。特别是以玻璃纤维作为增强体的环氧基复合材料以优异的力学、耐腐蚀、电气绝缘性能，使其在世界范围内获得了广泛的应用。20 世纪 60 年代中期在美国利用玻璃纤维浸润环氧树脂，采用纤维缠绕技术，制造出了北极星、大力神等大型固体火箭发动机壳体，为航天航空技术开辟了轻体高强结构的最佳途径。

进入 20 世纪 70 年代，对复合材料的研究改变了仅仅采用玻璃纤维的局面。一方面不断开辟玻璃纤维/环氧树脂基复合材料新用途，另一方面为满足重量敏感、强度和刚度要求很高的国防尖端技术的要求，开发了一系列如碳纤维、碳化硅纤维、氧化铝纤维、硼纤维、芳纶纤维、超高相对分子质量聚乙烯纤维等高性能增强材料，并广泛使用高性能环氧树脂基体，形成先进复合材

料（ACM），如碳纤维增强的环氧树脂基复合材料的比强度是钢的5倍、铝合金的4倍、钛合金的3.5倍，其模具是钢、铝、钛的4倍。这种先进复合材料具有比玻璃纤维复合材料更好的性能。是用于飞机、火箭、卫星、飞船等航空航天飞行器的理想材料。

由于环氧树脂对各种纤维都有良好的浸润性，对多种非金属、金属有出众的粘接性能，通过配方设计，能够方便地改变黏度、固化温度和时间，同时固化反应过程中无小分子物质副产物产生等一系列优异的工艺性，因此能够与多种纤维增强材料复合成型。图13-1示出了制造方法和重要产品。

- FRP制造
 - 纤维缠绕成型法：将纤维束连续浸环氧树脂，在心轴以一定的模式缠卷，然后固化成型。缠卷模式有多种，最普通的是螺旋缠绕模式，尤其适用于对与轴向和周向要求强度高的情况。采用轴箍缠绕模式，这种方法适用于中空成型体、管、贮槽、箱等的制造
 - 连续挤出成型法：将纤维束浸渍树脂，引入按所定形状加热的成型模中，连续加热固化成型。纤维按轴方排列，轴向强度非常高，适于棒材、管材、角材、槽材等制造
 - 层压成型法：将预浸材在热压机上固化层压的成型方法。一般使用交织预浸布，也有用纤维束或纱作预浸材来使用的。一般采用B阶段环氧树脂的干式层压法，用液态环氧树脂的湿式层压法也被实际使用。适于制造印刷电路板、蜂窝板的面材等
 - 辊筒成型法：在夹持在三辊中的加热心轴上卷缠预浸材，并固化成型。不适于长尺寸制品的成型，适于多品种量少的制品制造

图13-1　各种FRP的制造方法

在图13-1中所示的几种FRP成型方法中，层压制品的使用价值最高，其次是纤维缠绕成型制品。

13.1　层压成型法

层压成型法是采用增强材料，如玻璃纤维布、碳纤维布等经浸胶机浸渍的环氧树脂，经烘干制成预浸料——成型材料，然后

预浸料经裁切、叠合在一起，在压力机中施加一定的温度、压力，保持适宜的时间层压而制成层压制品的成型工艺。采用这种成型工艺可生产各种层压板、绝缘板、波形板、印刷电路板等。整个生产流程可简单表示为如图 13-2 所示。

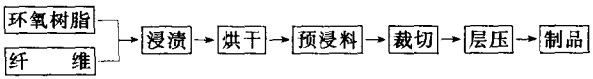


图 13-2　层压成型工艺流程图

13.1.1　预浸料的制备

(1) 原材料

① 树脂　作预浸料的树脂一般采用中等分子量的环氧树脂，这种树脂的特点是强度高、耐化学腐蚀、尺寸稳定性好、吸水率低。

② 增强纤维　适合于制作预浸料的纤维增强材料有：玻璃布、高硅氧石英纤维织物、碳纤维布、芳纶纤维布等。

玻璃布具有优良的耐热性、强度高、良好的耐湿性、尺寸稳定性好，价格便宜等特点，是用途最广的品种之一。

高硅氧石英布是耐高温、绝缘和耐烧蚀性能好。

碳纤维布　是具有良好的耐腐蚀和烧蚀性能，强度高。

芳纶布　是具有耐热性能和较高的强度。

③ 辅助材料

a. 固化剂：一般采用酚醛树脂预聚物、双氰胺、甲基四氢苯酐、甲基六氢苯酐、甲基纳迪克酸酐、芳香族胺类固化剂。

b. 促进剂：苄基二甲胺、对苯二酚、2-乙基-4-甲基咪唑等。

c. 溶剂：一般采用丙酮、乙醇和甲苯/二甲苯等。

(2) 浸胶　用黏度被严格控制的树脂浸渍连续纤维织物，熟化，达到半熔阶段加热，烘干成为预浸料（此时树脂达到 B 阶段）。胶布的质量是影响层压产品的一个重要因素。

① 预浸织布　影响浸胶的主要因素有胶液的黏度和浸渍方法。

浸渍方法一般采用溶胶机，主要有立式和卧式两种。胶液黏度是直接影响织物的浸渍能力和胶层厚度的，若胶液黏度太大，纤维织物不易渗透；黏度过小，会导致胶布胶含量太低。

浸渍时间一般为15～30s，时间过长则影响生产效率，过短则导致胶布没浸透和胶含量不够。

在浸胶过程中，纤维织物所受张力大小和均匀性会影响胶布的含胶量和均匀性。因此在浸胶过程中，应严格控制纤维织物所受的张力及其均匀性。

② 干燥　纤维织物浸胶后，必须进行干燥处理，除去预浸料中的溶剂、挥发物，同时使环氧树脂预聚体进一步聚合。预浸料的干燥方法一般采用烘箱烘干，其性能主要是可溶性树脂含量和物料的流动性。

13.1.2　层压工艺

层压工艺是层压成型中的重要工序。层压工艺是将浸渍胶布，按照压制厚度要求配选成板坯，置于所经抛光的金属模板之中，放在热压机上，对两层模板之间进行加热、加压、固化、冷却、脱模、后处理等。

(1) 胶布裁剪　此过程是将胶布剪成一定尺寸，切剪设备可用连续式定长切片机，也可以手工裁剪。

胶布剪切，要求尺寸准确，将剪切好的胶布叠放整齐，把不同含胶量及流动性的胶布分别堆放，做好记录储存备用。

(2) 胶布配选　胶布配选工序对层压板的质量好坏至关重要，如配选不当，会发生层压板开裂，表面花麻等弊病。在具体操作中应注意如下问题：

① 在配选板材的面层，每面应放2张表面含胶量高、流动性大的胶布。

② 挥发物含量不能太大，如果挥发物含量太大，应干燥处理后再使用。

③ 配选的计算

计算公式：$$W=\frac{Shd}{1000}\times(1+\alpha)$$

式中 W ——需要层压胶布的总质量，g；

S ——压制板材的面积，cm^2；

h ——层压制品的厚度，cm；

d ——成压板的密度，kg/cm^3；

α ——修正系数。

α 视大小和成品板的厚度而定，$h<5mm$ 时，α 取 0.02～0.03，$h>5mm$ 时，α 可取 0.03～0.08 之间。

（3）热压工艺 压制工艺中最关键是工艺参数，其中最重要的工艺参数是温度、压力和时间。

① 温度 压制温度在一般压制工艺的升温过程中可分为 5 个阶段。

第一阶段是以室温升至物料显著反应阶段，即预热阶段。此时树脂烃化并排出部分挥发物，压力一般为全压力的 1/3～1/2。

第二阶段是中间保温阶段。这时树脂熔化，渗透，反应速度较低，保温时间根据胶布含胶量、流动性和制品厚度而定。当流出树脂接近胶化并拉长丝时，应加压力并升温。

第三阶段是升温阶段。主要是为了提高树脂的固化程度。此时树脂反应速度加快。

第四阶段是保温阶段。目的是使树脂充分固化。

最后阶段为冷却阶段，达到树脂熔点即可停止加热，然后自然冷却，并保持需要的最高压力。冷却速率对制品表面的平整度有影响，应控制冷却速率，降至 50℃ 以下时可以脱模。

② 压力 层压压力的作用是用来 a. 克服挥发物的蒸气压；

b. 使黏结的树脂流动；c. 使胶布层间紧密接触；d. 防止板材冷却时变形。

成型压力的大小是根据树脂的固化特性确定的。通常环氧/酚醛层压板为 5.9MPa，环氧板材为 3.9～5.9MPa。

(4) 后处理　后处理的目的是使树脂进一步固化直到完全固化，同时部分消除制品的内应力，提高制品的结合性能。环氧板和环氧/酚醛板的后处理是在 130～150℃ 温度环境中保持 150min 左右。

(5) 层压板常见缺陷及解决办法　层压板的质量是胶布的层压工艺各工序操作质量的综合反映，因此，对层压板出现的质量问题应进行全面分析，从中找出确切原因，然后采取有效措施加以解决，以确保批量生产时层压板的质量。表 13-1 为层压板生产常见缺陷，缺陷产生的原因及解决措施。

表 13-1　层压板生产常见缺陷、产生原因及解决措施

常见缺陷	产生原因	解决措施
颜色不均（表面发花）	多出现在薄板中，产生原因可能是：胶布所用树脂流动性差、压制时压力不足或受压不均、预热时间过长、加压过迟	生产胶布时应注意树脂中不溶性树脂含量和树脂的流动性，预热时间不要过长并及时加全压，适当增大压力，增加衬纸数量并经常更换
中间开裂	坯料中夹有老化胶布、胶布含胶量过小、压力太小或加压过迟、坯料中夹有不洁净的杂物、坯料叠合体搭配不当	严格检查胶布质量、注意坯料的叠合、压制时注意掌握好加压时机并注意保压
板心发黑、四周发白	胶布可溶性树脂含量和挥发物含量过大，导致坯料在压制时流向四周，并且四周挥发物容易溢出而中间残留过多	适当增大不溶性树脂含量和降低挥发物含量、防止胶布受潮

续表

常见缺陷	产 生 原 因	解 决 措 施
厚度偏差	钢板不平、胶布含胶不均匀、可溶性树脂含量过大、胶布流动性过大、热板温度不均匀	检查钢板厚度、控制胶布质量、胶布中可溶性树脂含量、控制好热板温度分布
坯料滑移	在环氧酚醛复合材料坯料中较为常见。产生原因可能是胶布不溶性树脂含量过低、胶布含胶量不均匀、预热阶段升温过快压力过大或第二次加压过早、压力分布不均匀	适当控制不溶性树脂含量、对含胶量不均匀的胶布要适当搭配叠合、合理控制预热阶段的升温速度和加压速度、确保压力在坯料上均匀分布
板材翘曲	热板温度不均匀、胶布质量不均匀	升温及冷却要缓慢、胶布质量要严格控制并合理搭配
厚板树脂聚集和开裂	在酚醛胶布压制厚板时常出现，产生原因可能是加压时机控制不当、树脂固化反应速度太快	提高胶布中不溶性树脂含量、适当降低预热及压制温度、降低升温速度、延长操作时间

13.1.3 玻璃布增强环氧树脂覆铜箔板

高度信息化的时代已经到来，电子元器件已进入了高集成度、高可靠性的新阶段，对于它们安装所必需的基板——印刷线路板（PWB）来说继续向着高密度、高精度方向发展。除了在 x、y 轴方向要实现高密度表面安装之外，还要求在 z 轴方向能进行化学沉铜、孔化等。除了需求单、双面布线外，还要求多层、柔性布线，因此要求一系列具有一定高性能的复合材料。覆铜板是制造印刷电路板最重要的材料，玻璃布增强覆铜板如 FR-4、FR-5 品种已成为目前应用于电子计算机、通讯设备、仪器仪表等电子产品中印刷电路板的主流，其中 FR-4 品种在环氧树脂覆铜板产量中占 90%左右，美国电气工程师学会环氧树脂覆铜箔板的主要型号标准及产品特性如表 13-2 所示。

FR-4 的主要原料为溴化环氧树脂其技术指标如表 13-3。

FR-4 覆铜板是目前电子电气绝缘领域广泛应用的品种，其

环氧树脂胶液配方见表 13-4。

表 13-2 美国电气工程学会(NEMA)环氧树脂覆铜板主要型号标准

型 号	基 体 (或称为胶黏剂)	增强材料 (或称为基材)	产品特性
G-10	环氧树脂	玻璃布	一般用途
G-11			耐热
FR-4			阻燃
FR-5			耐热、阻燃

表 13-3 溴化环氧树脂技术要求

项 目	指 标	项 目	指 标
环氧当量/(g/eq)	400～450	固体含量/%	79～81
色泽 (加氏)	<2	黏度 Pa·s	800～2000
溴含量/%	19～21	溶剂	丙酮
水解氯含量/%	0.02～0.03		

表 13-4 FR-4 胶液典型配方

材料名称	质量份	材料名称	质量份
溴化环氧树脂 (固体含量 80%)	125	乙二醇甲醚	15
双氰胺 (DICY)	2.9	2-甲基咪唑	0.05～0.12
二甲基甲酰胺 (DMF)	15		

FR-4 型环氧树脂覆铜箔板制造工艺有 3 个步骤。

(1) 粘接铜箔的制造工艺　制造工艺流程如图 13-3 所示。

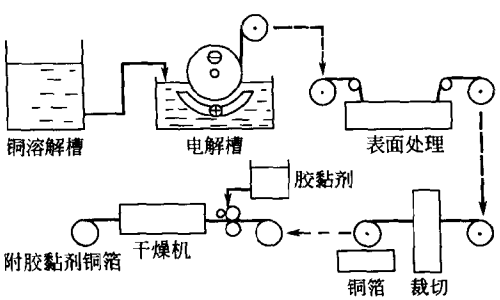


图 13-3 附胶黏剂铜箔的制造工艺流程

(2) 漆布的制造工艺　漆布的制造工艺如图 13-4 所示。

浸渍后的玻璃布在干燥机内除了烘去溶剂外，还使清漆半固化达到 B 阶段。几种漆布技术指标见表 13-5。漆布的树脂流动性及固化行为见图 13-4 所示。

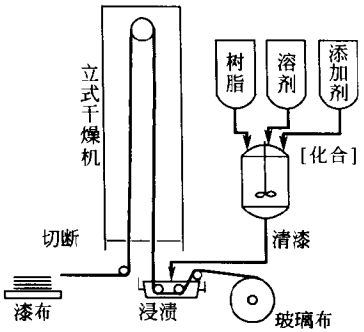


图 13-4　漆布的制造工艺流程

3 种流动性不同的漆布按一定的顺序重叠后，在其一面或二面覆上附有胶黏剂的铜箔，放入压机内有两种方法热压，即销式层压和堆积层压如图 13-5 所示。3 种漆布中树脂的流动指数及固化行为如图 13-6 所示。

表 13-5　FR-4 3 种漆布的技术指标

指　　标	低流动性	中流动性	高流动性
玻璃布类型	#116	#116	#116
树脂含量/%	55±5	55±5	57±5
可流动树脂含量/%	34±5	37±5	45±5
凝胶时间/s	150±20	200±25	222±30
挥发分/%	0.3 以下	0.3 以下	0.3 以下
压制后的厚度/mm	0.10±0.02	0.10±0.02	0.10±0.02

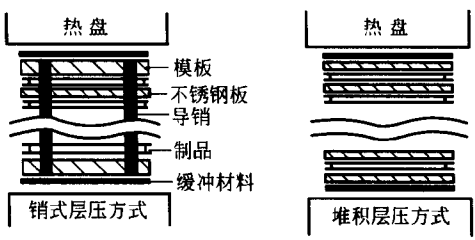


图 13-5　FR-4 型覆铜板层压工艺简图

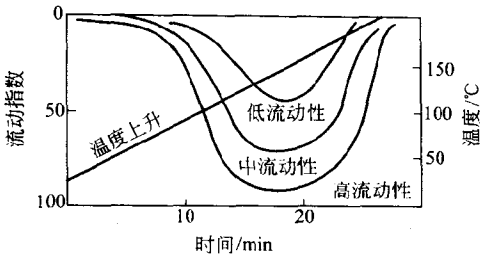


图 13-6　3 种漆布中的树脂流动指数及固化行为

FR-4 覆铜箔板压制成型条件如图 13-7 所示。

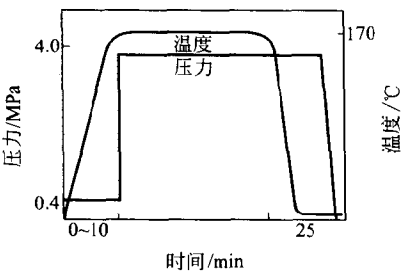


图 13-7　FR-4 覆铜箔板典型的热压成型条件基材温度升至 170℃后保持 60min

陈平等在 20 世纪 90 年代曾撰文对 FR-4 覆铜箔板的国产化进行了早期研究工作。其性能与国外 FR-4 优等品相当。FR-4 环氧树脂覆铜箔板的一般性能如表 13-6 所示。

辜信实撰文对于 FR-4 覆铜板提高耐热性、紫外线屏蔽性、吸收氩激光功能（AOI）进行了探讨。提出在清漆配方中用部分酚醛多环氧树脂可以提高覆铜板的耐热性，清漆用量在 5%～20%范围内为宜。

现代电子工业发展迅速，电子系统要求信号传播速度越来越快，电子元器件的体积越来越小。传统的 FR-4 环氧玻璃布板已不能满足现代电子技术发展的要求，迫切要研制开发出具有低介电常数 ε_r、低介电损耗正切（$\mathrm{tg}\delta$）和高玻璃化转变温度（T_g）及其他优异性能的印刷电路板材料。以满足高速高频传输（$v=c/\sqrt{\varepsilon_r}$）$P=kf\mathrm{tg}\delta$）的需要。

提高印刷电路板(PWB)性能的途径主要有两种：一是选

表 13-6 FR-4 环氧树脂覆铜板一般特性

项目名称		数据	项目名称		数据
绝缘电阻/Ω		$5\times10^{13}\sim10^{15}$	耐三氯乙烯煮沸 5min		无异常
体积电阻率/Ω·cm		$10^{15}\sim10^{16}$	耐二氯甲烷,35℃,5min		无异常
表面电阻	铜板面/Ω	$10^{13}\sim10^{14}$	耐 NaOH 3%,40℃,5min		无异常
	层压材料面/Ω	$10^{13}\sim10^{14}$	打孔性能	ASTTMD 167℃	常温
介电常数(1MHz)		4.6～5.0		实用模具打孔	常温
介质损耗角正切(1MHz)		0.016～0.021			
耐焊接性(260℃)		120s 以上			
耐热性(140℃)		60min 无异常			
铜箔抗张剥离强度(35μm)/(N/cm)		16～22	剪切强度/MPa	铜箔部分	150～160
吸水率/%		0.06～0.15		铜板部分	140～150
弯曲强度/MPa		450～600			
阻燃性 UL 垂直法		94V－0(或0～3)			

用介电性能优异的增强材料。如 D、Q ——玻纤、石英纤维、Kevlar 纤维等，但是它们都价格昂贵、成本较高；另一种途径是选用具有低介电常数、低介电损耗因素、耐高温的高性能树脂基体。如聚酰亚胺、聚四氟乙烯、氰酸酯树脂、聚苯醚树脂等，但也存在价格昂贵的问题。

目前，获得性能优异、价格可以接受的 PCB 基板的研究，主要集中在对环氧树脂改性上，利用环氧树脂的低价格、良好的工艺性及综合性能，通过改性得到高性能树脂基体。根据实际生产和使用的需要，选用双酚 A 二氰酸酯改性环氧树脂，意在消除环氧树脂固化产物中极性较大的羟基，研究了不同固化促进剂及材料不同配比对环氧基体及固化产物的影响关系，通过优化设计，最终研制成功了符合 FR-4 印刷电路板成型工艺条件的改性环氧树脂基体。用此树脂基体试制的低介电常数、低介电损耗 FR-4 印刷电路板性能如表 13-7 所示。

由表 13-7 的性能测试结果可见，本课题组研制的这种 PCB

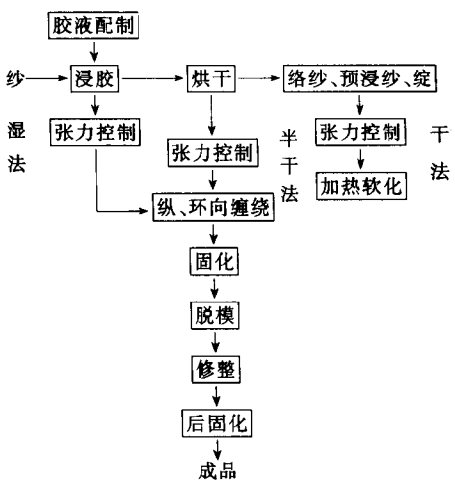
用环氧树脂基体符合生产工艺要求，在胶黏剂配方中选用MT $(acac)_n$ 作促进剂可以使胶布黏片的贮存适用期达到2个月以上，且高温可以快速固化，用此胶布制成的高性能FR-4印刷电路板达到超过了通用FR-4印刷电路板的性能。这对我国进一步开发高性能FR-4印刷电路板的国产化都具有重要的借鉴和参考意义。

13.2 纤维缠绕成型工艺

纤维缠绕成型工艺是在纤维张力和预定成型控制条件下，将浸过树脂胶液的连续纤维（或布、预浸纱）按照一定的规律缠绕到芯模或内衬上，然后经固化、脱模、获得一定形状的制品。

13.2.1 概述

(1) 纤维缠绕成型工艺及分类　根据纤维缠绕成型时树脂基体的物理化学状态不同，分为干法缠绕、湿法缠绕和半干法缠绕三种，其工艺流程如下：



① 干法缠绕　干法缠绕是采用经过预浸胶处理（树脂处于

B阶段）的预浸纱或带，在缠绕机上经加热软化至黏流态后缠绕到芯模上。由于预浸纱（或带）是专业生产，能严格控制树脂含量（精确到2%以内）和预浸纱质量。因此，干法缠绕能够准确地控制产品质量。

干法缠绕工艺的最大特点是生产效率高，缠绕速度可达100～200m/min，缠绕机清洁，劳动卫生条件好，产品质量高。其缺点是缠绕设备贵，需要增加预浸纱制造设备，故投资较大，此外，干法缠绕制品的层间剪切强度较低。

② 湿法缠绕　湿法缠绕是将纤维集束（纱式带）浸胶后，在张力控制下直接缠绕到芯模上。湿法缠绕的优点为：a. 成本比干法缠绕低40%；b. 产品气密性好，因为缠绕张力使多余的树脂胶液将气泡挤出，并填满空隙；c. 纤维排列平行度好；d. 湿法缠绕时，纤维上的树脂胶液，可减少纤维磨损；e. 生产效率高（达200m/min）。

湿法缠绕的缺点为：a. 树脂浪费大，操作环境差；b. 含胶量及成品质量不易控制；c. 可供湿法缠绕的树脂品种较少。

③ 半干法缠绕　半干法缠绕是纤维浸胶后，到缠绕至模芯的途中，增加一套烘干设备，将浸胶纱中的溶剂除去。与干法相比，省去了预浸胶工序和设备；与湿法相比，可使制品中的气泡含量降低。

三种缠绕方法中，以湿法缠绕应用最普遍，干法缠绕仅用于高性能、高精度的尖端技术领域。

(2) 纤维缠绕成型的特点

① 纤维缠绕成型的优点　a. 能够按产品的受力状况设计缠绕规律，能充分发挥纤维的强度；b. 比强度高，一般来讲，纤维缠绕压力容器与同体积、同压力的钢质容器相比，质量可减轻40%～60%；c. 可靠性高，纤维缠绕制品易实现机械化和自动化生产，工艺条件确定后，缠出来的产品质量稳定，精确；d.

生产效率高，采用机械化或自动化生产，需要操作工人少，缠绕速度快（240m/min），故劳动生产率高；e. 成本低，在同一产品上，可合理配选若干种材料（包括树脂、纤维和内衬），使其再复合，达到最佳的技术经济效果。

② 缠绕成型的缺点　a. 缠绕成型适应性小，不能缠任意结构形式的制品，特别是表面有凹的制品，因为缠绕时，纤维不能紧贴芯模表面而架空；b. 缠绕成型需要有缠绕机，芯模，固化加热炉，脱模机及熟练的技术工人，需要的投资大，技术要求高，因此，只有大批量生产时才能降低成本，才能获得较高的技术经济效益。

(3) 缠绕成型技术的发展现状

① 缠绕成型技术发展现状　自 1946 年美国发明用连续纤维缠绕成型压力容器方法以来，缠绕成型工艺得到不断的完善和发展。就全世界而言，缠绕成型工艺生产的复合材料制品，已占世界复合材料总产量的 8% 左右。我国在 1962～1963 年总结出纤维缠绕规律，设计出可缠制各种压力容器的链条式缠绕机，揭开了我国缠绕成型技术的历史。此后，由德国引进大型数控缠绕机，生产火箭发动机壳体和 6m 长、2m 直径的玻璃钢贮罐。进入 20 世纪 80 年代，先后从意大利、美国、日本等引进了自动化程度较高的微机控制缠绕机，可以生产直径 4m、长 15m 以内的管、罐，引进的现场缠绕机，经研究改造后，可以缠 20m 直径的立式贮罐。与此同时，我国自行设计制造的机械式缠绕机，微机控制自动化程度很高的大型缠绕机和连续缠管机都相继问世，其技术水平在某些地方超过国外进口设备，现已进入国际市场。

② 纤维缠绕制品开发应用　纤维缠绕制品的开发应用，分为军工和民用两个方面。

a. 军工和空间技术应用　应用于军工和空间技术方面的复合材料缠绕制品，要求精密、可靠、质量轻及经济等，纤维缠绕

制品在航空、航天及军工方面的应用实例有：固体火箭发动机壳体；固体火箭发动机烧蚀衬套；火箭发射筒；鱼雷仪器舱；飞机机头雷达罩；氧气瓶（机载）；直升机的旋翼；高速分离器转筒；天线杆、点火器，波导管；导弹连接裙；航天飞机的机械臂等。

在这些产品中，最具代表性的是火箭发动机壳体，例如美国北极星 A 导弹一、二级发动机壳体，我国长征二号火箭发动机壳体，均用纤维缠绕玻璃钢取代合金钢，质量减轻 45%，射程由 1600km 增加到 4000km，生产周期缩短了 1/3，成本大幅降低，仅为钛合金的 1/10。

b. 民品方面应用　在民品方面，纤维缠绕制品的优点，主要表现在轻质高强、防腐、耐久、实用、经济等方面，已开发应用的产品有：高压气瓶（煤气、氧气）；输水工程，防腐管道及配件；各种尺寸和性能贮罐；电机绑环及护环；风机叶片；跳高运动员用的撑杆、船桅杆，电线杆；贮能飞轮；汽车板簧及传动轴；纺织机剑杆，绕丝筒；羽毛球及网球球拍；防波浮筒；磁选机筒等。

最具代表性的民用缠绕制品是玻璃钢管、罐。它具有一系列优点：耐化学腐蚀；摩擦阻力小，可降低能耗 30% 左右；质量轻，为同口径钢管质量的 1/3～1/5；能生产 2～4m 大口径管（而球墨铸铁管的最大口径为 1m）；施工安装费用比钢管低 15%～50%；中国生产的直径 15～20m，容积 1000m^3 以上的大型立式贮罐，已在工程实际应用，性能良好。

13.2.2　原材料及芯模

（1）原材料　缠绕成型的原材料主要是纤维增强材料、树脂和填料。

① 增强材料　缠绕成型用的增强材料，主要是各种纤维纱：如无碱玻璃纤维纱，中碱玻璃纤维纱，碳纤维纱，高强玻璃纤维纱，芳纶纤维纱及表面毡等。

选择增强材料时，应注意以下问题。

a. 性能和价格　碳纤维、芳纶纤维，高强度、高模量玻璃纤维，其性能优异，强度大、刚性好，碳纤维和芳纶纤维的质量小，但这些纤维价格贵，常用于航空、航天及体育用品等方面。一般民用产品则多采用普通玻璃纤维。为了充分发挥不同增强材料的特性和降低成本，也可以采用两种以上纤维进行缠绕。如螺旋缠绕采用碳纤维，环向缠绕采用玻璃纤维，这样可以提高缠绕制品的纵向刚度，同时也能降低成本。

b. 满足制品的性能要求　无碱纤维耐水性、电性能好，适用于电器、绝缘制品。中碱纤维价格比无碱纤维价格便宜 30% 以上，耐酸性能优越，应大力推广。

c. 浸透性和粘接性　不论是碳纤维、芳纶纤维或玻璃纤维，用于缠绕成型时，都应进行表面处理，保证与树脂有较好的浸透性和粘接性。

d. 张力　无捻粗纱各股纱的张力均匀，不起毛，不断头，成带性好。

② 树脂基体　树脂基体是指树脂和固化剂组成的胶液体系。缠绕制品的耐热性，耐化学腐蚀性及耐自然老化性主要取决于树脂性能，同时对工艺性、力学性能也有很大影响。

其基本要求如下：

a. 适用期要长，为了保证能顺利的完成缠绕过程，胶液的凝胶时间应大于 4h；

b. 树脂胶液的流动性是保证纤维被浸透，含胶量均匀和纱片中气泡被排出的必要条件，缠绕成型胶液的黏度应控制在 0.35～1.0Pa·s；

c. 树脂基体的断裂伸长率应和增强材料相匹配，不能太小；

d. 树脂胶液在缠绕过程中毒性要小，固化后的收缩率要低；

e. 来源充足，价格便宜。

③ 填料　种类很多，加入后能改善树脂基体的某些功能，如提高耐磨性，增加阻燃性和降低收缩率等。在胶液中加入空心玻璃微珠，可提高制品的刚性，减小密度和降低成本等。在生产大口径地埋管道时，常加入30%石英砂，借以提高产品的刚性和降低成本。为了提高填料和树脂之间的粘接强度，填料要保证清洁和表面活性处理。

(2) 芯模　成型中空制品的内模称芯模。一般情况下，缠绕制品固化后，芯模要从制品内脱出。

① 芯模设计的基本要求

a. 要有足够的强度和刚度，能够承受制品成型加工过程中施加于芯模的各种载荷，如自重、制品重，缠绕张力，固化应力，二次加工时的切削力等；

b. 能满足制品形状和尺寸精度要求，如形状尺寸，同心度、椭圆度、锥度（脱模），表面光洁度和平整度等；

c. 保证产品固化后，能顺利从制品中脱出；

d. 制造简单，造价便宜，取材方便。

② 芯模材料　缠绕成型芯模材料分两类：(a) 熔、溶性材料；(b) 组装式材料。

a. 熔、溶性芯模材料　石蜡、水溶性聚乙烯醇型砂、低熔点金属等，这类材料可用浇铸法制成空心或实心芯模，制品缠绕成型后，从开口处通入热水或高压蒸汽，使其溶、熔，从制品中流出，流出的溶体，冷却后重复使用。

b. 组装式芯模材料和内衬材料　组装式芯模材料常用的有铝、钢、夹层结构、木材及石膏等。

(a) 金属芯模一般设计成可拆式结构，制品固化后，从开口处将芯模拆散取出，重复使用。钢、铝和夹层结构芯模，可重复使用，适合于批量产品生产。

(b) 石膏、木材材料来源广，价格低，制造和脱模比较方

便。石膏芯模是一次性使用，不能回收。小型产品可用实心芯模，大型制品，则与木材等制成组装空心芯模。

(c) 内衬材料是制品中的组成部分，固化后不从制品中取出，内衬材料的作用主要是防腐和密封，当然也可以起到芯模作用，属于这类材料的有橡胶、塑料、不锈钢和铝合金等。

③ 芯模结构形式

a. 石膏隔板式组合结构芯模　石膏芯模是一次性使用品，它由金属芯轴、石膏封头、石膏隔板、铝管及石膏面层组成，也可以用铝金属型块组合封头代替石膏封头（见图 13-8）。这种芯模的特点为：制作简单，成本低，拆除方便，这种芯模最适用于精度要求高的大、中型单件或少件制品，其尺寸精度可达 1mm 以内。

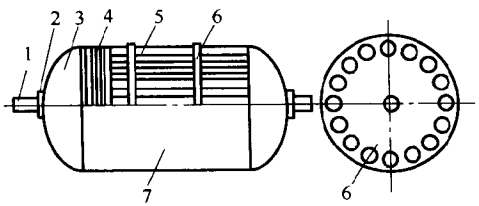


图 13-8　石膏隔板式组合芯模

1—芯轴；2—金属嵌嘴；3—石膏封头；4—麻绳；5—铝管；6—石膏隔板；7—石膏面层

b. 管道芯模　分为整体式和开缩式两种，整体式芯模（见图 13-9），适用于直径小于 800mm 的玻璃钢管生产，整体式芯模是用钢板卷焊而成，也可以用无缝钢管加工制造。为了脱模方便，整体式芯模表面要经过打磨、抛光，芯模沿长度方向要在大于 1/1000 锥度。

大于 800mm 直径的管芯模，采用开缩式芯模如图 13-10 所示，芯模壳体由经过酸洗的优质钢板卷成，表面经过抛光、打磨，具有高精度和高光洁度。芯模中心轴，沿轴长度方向，每隔

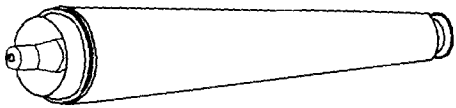


图 13-9　整体式管道芯模

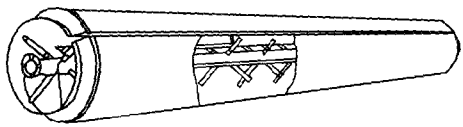


图 13-10　开缩式管道芯模

一定距离有一组可伸缩式辐条机构支撑的轮状环，用于支撑芯模外壳。脱模时，通过液压机械装置，使芯模收缩从固化制品中脱下来。再用时，将芯模恢复到原始尺寸。

为了提高生产效率，减少缠绕过程中装、卸管芯模的时间，在缠管机上增设多轴芯模装置（见图 13-11），它是一个圆盘回转架，架上可同时装 3～6 根相同或不同直径的芯模。回转架使每根芯模依次置于缠绕工位进行缠绕，在回转架底座旁边有一个液压动力升降机，将缠好的管正确的放在脱模机上脱模。这种装置能提高生产率 3～6 倍。

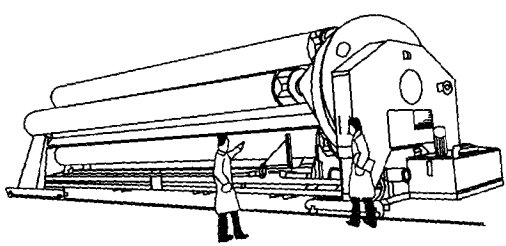


图 13-11　多轴芯模

c. 贮罐芯模　一般由封头和罐身组成。可分别制成封头和罐身构件，然后再胶粘成整体。通常罐身用缠绕成型，封头用手

糊或喷射成型。也可以将预制的封头和罐身粘成芯模，然后再整体缠绕。

④ 内衬　缠绕制品气密性差，因此在生产高压容器或航空氧气瓶时，必须要用致密材料做内衬来保证。

a. 内衬材料的要求　(a) 内衬材料的致密性要高，不透水，不透气，密度尽量小；(b) 根据容器的使用条件，内衬材料应具有防腐蚀或耐高温低温性能等；(c) 与缠绕结构层有相同的断裂延伸率和膨胀系数，能共同承受载荷；(d) 能与缠绕结构层牢固地粘接在一起，耐疲劳、不分层；(e) 材料易获得，价格便宜。

目前用作内衬的材料有铝、不锈钢、橡胶和塑料等。

b. 常用的几种内衬材料

(a) 铝、不锈钢内衬。铝内衬气密性高，缠绕过程中能够起到芯模作用，成型后铝内衬不再由制品中取出。铝内衬在缠绕和固化过程中变形小与缠绕玻璃钢的结构层相容性好，已成功用于各种高压气瓶生产，能保证制品耐疲劳寿命 2000 次以上。铝内衬的缺点是焊接技术要求高、制造复杂、不耐腐蚀等，不锈钢内衬耐腐蚀，但密度大，两种金属内衬制造都比较复杂。

(b) 塑料、橡胶内衬。这类材料内衬气密性好，耐化学腐蚀，制造工艺简单，成本低，有弹性等。橡胶内衬属弹性材料，无刚度，不能满足缠绕成型过程中的芯模承载作用，必须加支承结构。塑料内衬材料有尼龙 6、ABS、聚氯乙烯、聚乙烯等，这类材料气密性好，耐化学腐蚀，制造简单，有一定的强度和刚性，可起到内衬和芯模作用，成本低。其缺点是耐温（高、低温）性差，选用时必须考虑到制品固化温度和塑料内衬相适应。

13.2.3　纤维缠绕规律

纤维缠绕规律是研究绕丝嘴与芯模之间相对运动关系的规律，使纱带能均匀排布在芯模表面。国外虽在杂志上有照片报道，但没有如何能缠绕出规律线型的文字资料。1965 年我国揭

示了纤维缠绕规律，提出了两种计算方法，即“切点法”和“标准线法”。

缠绕规律是保证纤维缠绕制品质量的技术关键，是制品强度设计和缠绕机运动机构设计的依据。根据纤维在芯模上的排列状况，缠绕线型归纳为环向缠绕、纵向缠绕和螺旋缠绕三种。

(1) 环向缠绕　环向缠绕是芯模绕自身轴线匀速旋转，绕丝嘴沿芯模筒体轴线平行方向移动，芯模每转一周，绕丝嘴移动一个纱片宽度，如此循环下去，直到纱片均匀地布满芯模筒体段表面为止。环向缠绕线型如图 13-12 所示。环向缠绕只能在筒身段进行，只提供环向强度。环向缠绕的缠绕角（纤维方向与芯模轴夹角）通常在 85°～90°之间，环向缠绕参数关系图如图 13-13 所示，其计算公式如下：

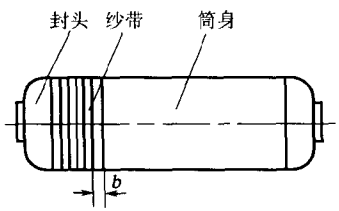


图 13-12　环向缠绕

$$W=\pi D\cot\alpha$$

$$b=\pi D\cos\alpha \tag{13-1}$$

式中　W ——纱片螺距；

b ——纱片宽度；

D ——芯模直径；

α ——缠绕角。

从图 13-13 中得出，当缠绕角小于 70°时，纱片的宽度要求比芯模直径还大，这是不可能的，因此环向缠绕时，缠绕角必须大于 85°，小于 90°。

(2) 纵向缠绕　纵向缠绕又称平面缠绕。缠绕时，缠绕机的绕丝嘴在固定的平面内做均匀速圆周运动，芯模绕自身轴线慢速旋转，绕丝嘴每转一周，芯模旋转一个微小角度，相当于芯模表面上一个纱片宽度。纱片与芯模轴的夹角称为缠绕角，其值小于

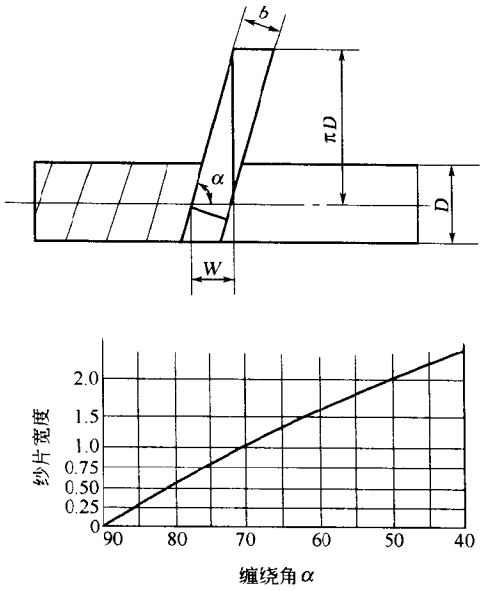


图 13-13　环向缠绕参数关系图

25°。纱片依次连续缠绕到芯模上，各纱片均与两极孔相切，各纱片依次紧挨而不相交。纤维缠绕轨道近似为一个平面单圆封闭曲线。平面缠绕基本线型如图 13-14 所示。

由图 13-14 可知，缠绕角 α 为

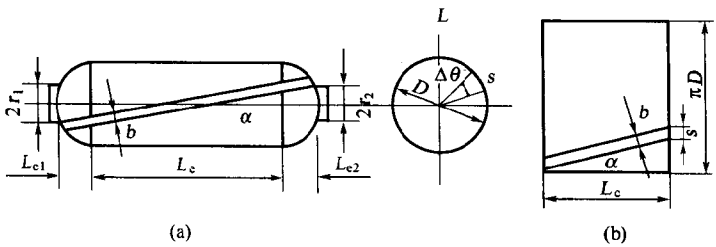


图 13-14　纵向平面缠绕

(a) 平面缠绕；(b) 平面缠绕参数关系

$$\alpha = \arctan\left(\frac{r_1 + r_2}{L_{e1} + L_{e2} + L_c}\right) \tag{13-2}$$

式中，r_1，r_2 为两封头的极孔半径；L_c为筒身长度；L_{e1}，L_{e2}为两封头高度。

若两封头极孔相同（即 $r_1 = r_2 = r$），封头高度相等（即 $L_{e1} = L_{e2} = L_e$）则

$$\begin{aligned} \mathrm{tg}\alpha &= \frac{2r}{L_e + 2L_e} \\ \alpha &= \mathrm{arctg}\left(\frac{2r}{L_e + 2L_e}\right) \end{aligned} \tag{13-3}$$

平面缠绕的速比 $i_{纵}$为芯模转速Z_m和单位时间绕丝嘴旋转次数 n 的比值，若纱片宽为 b，缠绕角为 α，则速比为

$$i_{纵} = \frac{b}{\pi \cdot D \cdot \cos\alpha} \tag{13-4}$$

平面缠绕适用于球形、椭球形及长径比小于 1 的短粗筒形容器生产。平面缠绕容器头部纤维有严重架空现象，为了减少纤维架空对制品质量的影响，一般在缠绕不同层次时，使缠绕角 α 值在一定范围内变化，以分散纤维在端头部的堆积。

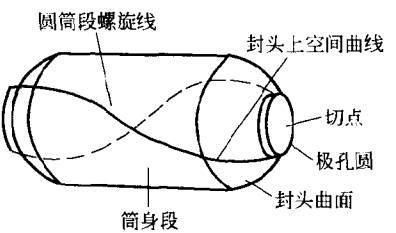


图 13-15　螺旋缠绕

（3）螺旋缠绕　螺旋缠绕的特点是：芯模绕自身轴线均匀转动，绕丝嘴沿芯模轴线方向按缠绕角所需要的速度往复运动。螺旋缠绕的基本线型是由封头上的空间曲线和圆筒段的螺旋线所组成（见图 13-15）。螺旋缠绕纤维在封头上提供经纬两个方向的强度，在筒身段提供环向和纵向两个方向的强度。

缠绕纤维与芯模旋转轴线相交的夹角，称为缠绕角 α，当缠绕角近 90°时，实际上完成的是环向缠绕，亦称高缠绕角螺旋缠

绕。一般螺旋缠绕的缠绕角控制在15°～85°之间，此时绕丝嘴完成一个单程后的纱带与下一单程缠绕的纱带不再相切，而留下很大缝隙。要使纤维均匀布满芯模表面，就必须让绕丝嘴多次往复移动（纱带的轨迹是单头或多头螺旋线），才能填满这些缝隙。往复的螺旋线缠绕纱带，在芯模上相互交叉，当纤维均匀布满芯模表面时，就构成了双层平衡纤维壳，所以螺旋缠绕的层数总是偶数。

从连续纤维螺旋缠绕规律中发现，纤维绕过极孔圆时，要与极孔圆相切，而在筒身段，同一层中的纤维，有交叉现象。因此，可以通过用出现在封头极孔圆上的切点数和出现在筒身段部分的交叉点及交叉点连线（亦称交带）的数用来表征螺旋缠绕的线型特点和规律。分析螺旋缠绕规律的方法有“切点法”和“标准线法”两种。切点法是通过缠绕线型在极孔圆上对应切点的分布规律，找出芯模转角、线型和速比之间的关系。标准线法是从芯模表面的标准线出发，找出制品尺寸与绕丝嘴及芯模相对运动的关系，两种方法可以得出完全一致的结果。

(4) 切点法缠绕规律

① 线型　是连续纤维缠绕在芯模表面上的排布形式。用切点法描述螺旋纤维缠绕规律，就是研究线型与切点数和分布规律。

a. 纤维在芯模表面均匀布满的条件

(a) 一个完整循环的纤维螺旋缠绕概念，在缠绕过程中，纤维由芯模上的某点开始，经过若干次往复缠绕后，又缠回到起始点上，这样在芯模上完成的一次（不重复）布线，就是一个完整循环。一个完整循环的纤维轨迹，称为标准线。要使纤维均匀地布满芯模表面，需要若干条连续纤维缠绕形成的标准线构成。标准线的排布形式，包括切点、交叉点、交带及分布规律，充分反映了全部缠绕纤维的排布规律。

（b）切点数和分布规律。螺旋缠绕的纱片，在完成一个完整循环时，在芯模极孔圆周上只有一个切点，称单切点。而在一个完整循环中有两个以上切点的，称多切点。由于芯模匀速旋转，绕丝嘴每次往返时间相同，故在极孔圆周上的各切点，将等分极孔圆周。单切点与双切点的排布如图 13-16 所示。

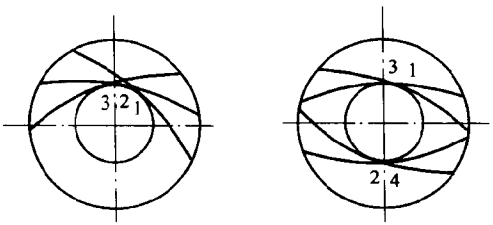


图 13-16　封头极孔圆上的切点线型分布图

当切点数 $n \geqslant 3$ 时，在与起始切点位置紧挨的切点出现以前，在极孔圆周上已出现 $n \geqslant 3$ 个切点。多切点线型在完成一个标准线型缠绕期间，相继出现的任意两个切点，可以依次排列，也可以间隔排列。当 $n=3$、$n=4$、$n=5$ 时，其切点排列顺序如图 13-17 所示。

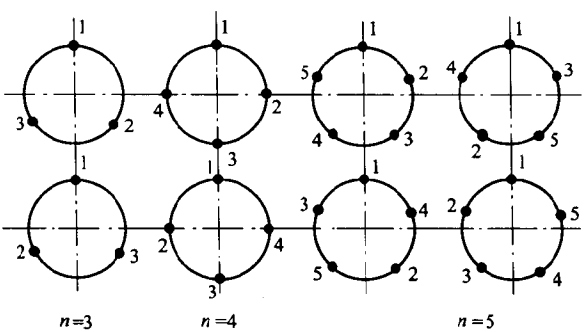


图 13-17　$n=3$、4、5 时初始切点的排列顺序

（c）缠绕纤维在芯模表面均布的条件。由于芯模上的每条纱

片都对应着极孔圆上一个切点，所以只要满足以下两个条件就可以经若干个完整缠绕循环，使纱片一片挨一片的均布芯模表面：一个完整循环的诸切点等分芯模转过的角度，即各切点均布在极孔圆周上；前一个完整循环与相继的后一个完整循环所对应的纱片，在筒身段应错开一个纱片宽度距离。

b．芯模转角（即缠绕中心角）与线型关系。用 θ 表示一个完整循环缠绕的芯模转角。绕丝嘴往返一次，芯模转角用 θ_n 表示，绕丝嘴走完一个单程，芯模转角用 θ_t 表示，则

$$\theta_n = 2\theta_t = \theta / n \tag{13-5}$$

不同切点线型的芯模转角 θ_n 不同。

单切点芯模转角 θ_1 至少为 $360^\circ \pm \Delta\theta$，或者再加上 360°的整数倍。即

$$\theta_1 = (1 + N)360^\circ \pm \Delta\theta$$

式中，$\Delta\theta$ 为微小增量，由纱片宽度决定。

两切点线型的 θ_2 为 $360^\circ/2 \pm \Delta\theta/2$，或再加上 360°的整数倍，即

$$\theta_2 = \left(\frac{1}{2} + N\right)360^\circ \pm \Delta\theta/2$$

两切点为一个完整循环中绕丝嘴往返两次，错过一个 $\Delta\theta$，绕丝嘴往返一次时，则错开 $\Delta\theta/2$。以此类推，其他切点的芯模转角：

三切点时，$\theta_3 = (1/3 + N)\ 360^\circ \pm \Delta\theta/3$

n 切点时，$\theta_n = \left(\frac{1}{n} + N\right)360^\circ \pm \Delta\theta/n$ (13-6)

当 $n \geqslant 3$ 时，各切点位置排布顺序与时序并不一致，如图 13-15 所示。因此

θ_3 有两个值：$\theta_{3-1} = \left(\frac{1}{3} + N\right)360^\circ \pm \Delta\theta/3$

$$\theta_{3-2} = \left(\frac{2}{3} + N\right)360^\circ \pm \Delta\theta/3$$

θ_4 有两个值：$\theta_{4-1}=\left(\frac{1}{4}+N\right)360^\circ\pm\Delta\theta/4$

$\theta_{4-3}=\left(\frac{1}{4}+N\right)360^\circ\pm\Delta\theta/4$

θ_5 有 4 个值：$\theta_{5-1}=\left(\frac{1}{5}+N\right)360^\circ\pm\Delta\theta/5$

$\theta_{5-2}=\left(\frac{2}{5}+N\right)360^\circ\pm\Delta\theta/5$

$\theta_{5-3}=\left(\frac{3}{5}+N\right)360^\circ\pm\Delta\theta/5$

$\theta_{5-4}=\left(\frac{4}{5}+N\right)360^\circ\pm\Delta\theta/5$

n 切点时：$\theta_{n-k}=\left(\frac{k}{n}+N\right)360^\circ\pm\Delta\theta/n$

式中，k 为正整数，k/n 为最简真分数，$(k/n+N)$ 值表示不同线型，它代表某特定标准线，$\Delta\alpha/n$ 表示芯模转角微调量，它保证纱片既不离缝，又不重叠。

② 转速比和线型关系

a. 转速比　单位时间内，芯模转数 m 与绕丝嘴往返次数 n 之比，称为转速比，即完成一个完整缠绕循环，芯模转数与绕丝嘴往返次数之比。即

$$i=\frac{m}{n}$$

$$i=\frac{\theta_n}{360^\circ}\pm\frac{\Delta\theta}{n\times360^\circ}=\left(\frac{k}{n}+N\right)\pm\Delta\theta/n\times360^\circ$$

式中　i ——实际转速比；

m ———一个完整循环的芯模转数；

$\Delta\theta$ ——芯模转角增量（微调量）；

n ———一个完整循环中，绕丝嘴往返数（即切点数）。

b. 转速比与线型关系　线型是指纤维在芯模表面的排布形式，而转速比是芯模与绕丝嘴相对运动的关系。它们是全然不同的概念，但是不同线型严格对应着不同的转速比 i，所以我们认

为线型 ΔS_0 在数值上等于转速比。

$$i = S_0$$

13.2.4 缠绕成型工艺及参数选择

缠绕成型工艺通常分为干法和湿法及半干法三种，选择成型方法时，要根据制品设计要求、设备条件、原材料性能及制品批量大小等因素综合考虑后确定。

缠绕成型工艺设计内容包括：

① 根据设计要求，技术质量指标，进行缠绕线型和芯模设计；

② 选择原材料；

③ 根据产品强度要求，原材料性能及缠绕线型进行层数计算；

④ 根据选定的工艺方法，制定工艺流程及工艺参数；

⑤ 根据缠绕线型选择缠绕设备。

缠绕成型中的主要工艺参数是：纤维烘干处理温度及时间、浸胶方式及含胶量、胶纱烘干温度及时间、缠绕张力、缠绕规律、固化制度、脱模方法及脱模力等。

(1) 纤维处理　缠绕成型用的玻璃纤维一般都选用 Texl200、Texl2400 和 Texl4800 缠绕专用纱，这种缠绕用玻璃纤维粗纱都是采用增强型浸润剂，但使用前应进行烘干，除去存放中纤维表面吸附的水分。芳纶纤维的烘干处理时间应更长些。

纤维烘干处理制度视其含水量和纱筒大小而定，一般用的玻璃纤维无捻粗纱是在 60～80℃ 温度下烘干 24h，用烘干纱缠绕的制品强度比未经烘干纱的强度高 4%。

(2) 浸胶和含胶量　含胶量对制品的性能影响很大，表现在：

① 影响制品的质量和厚度；

② 含胶量过高能使制品强度降低，气密性提高；

③ 含胶量过低会使制品中空隙率增加，气密性、耐老化性及剪切强度下降。

在浸胶过程中，必须严格控制纤维纱的含胶量，保证整个缠绕过程前后含胶量均匀。缠绕制品的结构层含胶量，一般控制在17%～25%，而以20%为最佳。

浸胶过程影响含胶量的因素很多，如胶液黏度、缠绕张力和浸渍时间等。温度对胶液黏度影响很大，因此应在浸胶槽上装设恒温水浴，水浴温度高低要视树脂种类而定。一般控制在20～40℃范围。

为了保证纤维纱被树脂浸透、含胶量均匀以及纱片中尽量不含气泡，胶液的黏度应控制在0.35～1.0Pa·s范围之内。加热或加入稀释剂，都可以达到降低黏度的目的，但同时也会带来一定的负作用，必须选择得当。

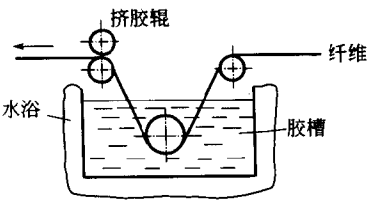


图 13-18　沉浸式浸胶

浸胶方式主要有两种：①沉浸式浸胶（见图13-18）；②表面带胶式浸胶（见图13-19）。沉浸式浸胶是通过调整挤胶辊来控制胶含量。带胶式浸胶则是通过调节刮刀间隙来控制含胶量。

（3）缠绕张力　缠绕张力是指在缠绕过程中，纤维所受的张紧力。张力大小、各束纤维中的张力均匀性，以及各缠绕层之间纤维的张力均匀性，对制品质量影响很大。

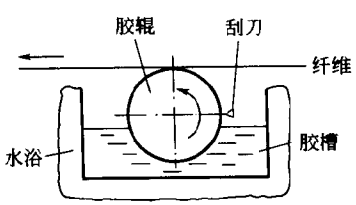


图 13-19　表面带胶式浸胶

缠绕张力的大小，可通过计算确定，根据经验，一般初张力可按纤维强度的5%～

10%选取。张力过小，纤维取向不佳，制品不致密，与内衬粘接不牢，同时还会使制品强度和耐疲劳性能降低。张力过大，纤维在缠绕过程中磨损增大，同样会使制品强度降低。

各纤维束之间的张力均匀性对制品力学性能影响很大，各束纤维束受到的张力越不均匀，制品的强度降低越大。因此，在缠绕过程中，要尽量保持纤维束间和纤维束内各股纱的张力均匀。选用无捻或低捻缠绕纤维纱，保持纱片内各纤维平行，是保证纤维张力均匀的有效方法之一。

各纤维层间张力对制品的力学性能亦有影响。如果缠绕张力始终保持一致，则会使制品各缠绕层之间出现内松外紧现象，使内层纤维张力降低，甚至松弛，造成纤维皱褶。固化后，纤维初始应力不均匀状态会大大降低制品强度和疲劳性能。

为了避免出现内松外紧现象，可以采用逐层纤维张力递减的方法，尽可能使各层纤维在缠绕完成后所受的张力相等。纤维缠绕时的张力递减值可以通过计算确定，根据经验，一般取每层递减 5～10N。每层递减比较麻烦，可简化为每 2～3 层递减一次，递减值等于逐层递减之和。实践证明，采用缠绕张力递减法制成的容器爆破强度比未采用张力递减法的容器高 10% 以上。施加张力的方法，对干法缠绕是通过纱团转动的摩擦阻力，对于湿法缠绕，则是通过纤维浸胶的张力辊施加，张力辊的直径应大于 50mm。

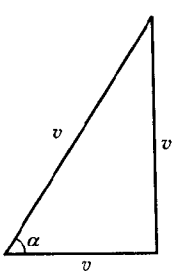


图 13-20　缠绕速度矢量图

(4) 缠绕速度　纱带缠绕到芯模上的线速度称为缠绕速度，它反映缠绕过程的生产率。缠绕速度由芯模旋转和绕丝嘴运动线速度决定，其关系如图 13-20 所示。在湿法缠绕中，缠绕速度受到浸胶时间和设备能力限制，缠绕速度过快，纤维浸胶时间短，不易浸透，缠绕速度慢，则生产率低。在湿法生产过程

中，缠绕速度最大不能超过0.9m/s。

（5）固化制度　缠绕成型的固化工艺分加热固化和常温固化两种。不论是采用哪一种固化方法，制品在固化过程中均需缓慢转动，以保证制品受热均匀和防止流胶。

缠绕成型聚酯玻璃钢用大型容器（如直径为2～4m），建议采用常温固化。

酚醛环氧树脂缠绕制品，或大批量生产的制品，则需要选用加热固化，这是因为加热固化能保证产品质量，提高模具周转率和降低成本。

对于厚壁缠绕制品，应采用分层缠绕固化法。此法是在模具上缠绕一定厚度后，使其固化，冷却至室温，打磨再缠绕第二层，依次循环，直至达到设计厚度。分层缠绕固化的优点是：纤维位置及时得到固定，不致发生皱折和松散；树脂不易在层间渗透，提高容器内外层质量均匀性。分层固化的缺点是：工艺复杂，能耗较大。

13.2.5　缠绕机

缠绕机是实现缠绕成型工艺的主要设备，对缠绕机的要求：①能够实现制品设计的缠绕规律和排纱准确；②操作简便；③生产效率高；④设备成本低等。

缠绕机主要由芯模驱动和绕丝嘴驱动两大部分组成。为了消除绕丝嘴反向运动时纤维松线，保持张力稳定及在封头或锥形缠绕制品纱带布置精确，实现小缠绕角（5°～15°）缠绕，在缠绕机上设计有垂直芯轴方向的横向进给（伸臂）机构。为防止绕丝嘴反向运动时纱带转拧，伸臂上设有能使绕丝嘴翻转的机构。微机控制缠绕机有4～5个驱动轴，如图13-21所示。

我国20世纪60年代研制成功链条式缠绕机，70年代引进德国WE-250数控缠绕机，改进后实现国产化生产，80年代后我国引进了各种型式缠绕机40多台，经过改进后，自己设计制

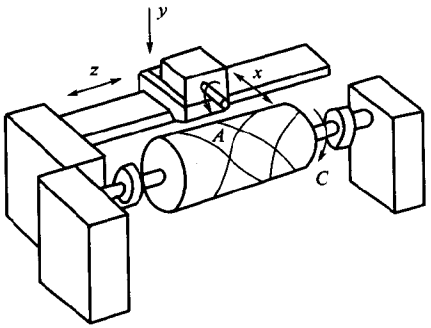


图 13-21　五轴驱动缠绕机

造成功微机控制缠绕机，并进入国际市场。

（1）机械式缠绕机类型

① 绕臂式平面缠绕机（见图 13-22）　其特点是绕臂（装有绕丝嘴）围绕芯模做均匀旋转运动，芯模绕自身轴线做均匀慢速转动，绕臂（即绕丝嘴）每转一周，芯模转过一个小角度。此小角度对应缠绕容器上一个纱片宽度，保证纱片在芯模上一个紧挨一个地布满容器表面。芯模快速旋转时，绕丝嘴沿垂直地面方向缓慢地上下移动，此时可实现环向缠绕，使用这种缠绕机的优点是，芯模受力均匀，机构运行平稳，排线均匀。适用于干法缠绕中小型短粗筒形容器。

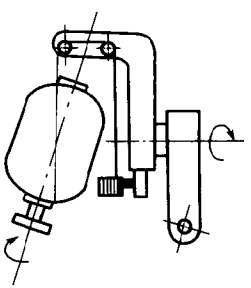


图 13-22　绕臂立式缠绕机

② 滚转式缠绕机（见图 13-23）　这种缠绕机的芯模由两个摇臂支承，缠绕时芯模绕自身轴旋转，两臂同步旋转使芯模翻滚，翻滚一周，芯模自转一个与纱片宽相适应的角度，而纤维纱由固定的伸臂供给，实现平面缠绕，环向缠绕由附加装置来实现。由于滚翻动作机构不宜过大，故此类缠绕机只适用缠绕小型制品，且使用不广泛。

③ 卧式缠绕机（见图 13-24）　这种缠绕机是由链条带动小车（绕丝嘴）做往复运动，并在封头端有瞬时停歇，芯模绕自身轴做等速旋转，调整两者速度可以实现平面缠绕、环向缠绕和螺

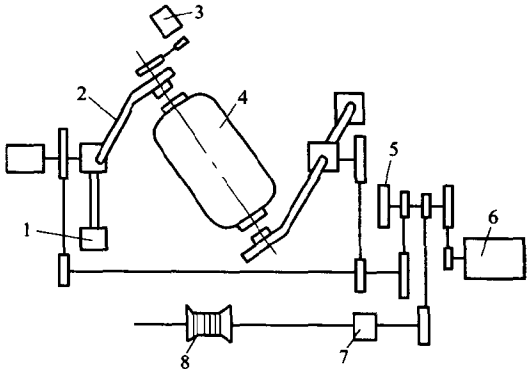


图 13-23　滚转式缠绕机

1—平衡铁；2—绕臂；3—电机；4—芯模；
5—制动器；6—电机；7—离合器；8—纱团

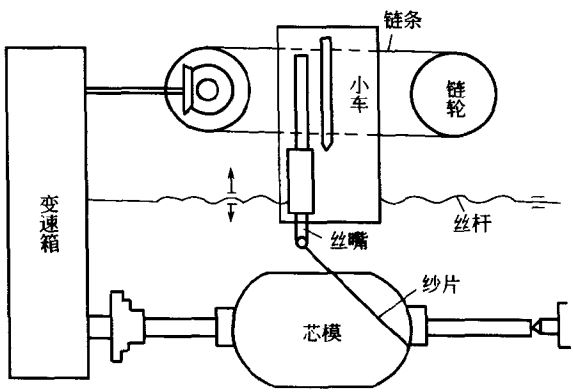


图 13-24　卧式缠绕机原理图

旋缠绕，这种缠绕机构造简单，用途广泛，适宜于缠绕细长的管和容器。

④ 轨道式缠绕机　轨道式缠绕机分立式和卧式两种，图 13-25 为卧式轨道缠绕机示意图，芯模和绕丝嘴小车运行轨道均呈

卧式。纱团、胶槽和绕丝嘴均装在小车上，当小车沿环形轨道绕芯模一周时，芯模自身转动一个纱片宽度，芯模轴线和水平面的夹角为平面缠绕角 α。从而形成平面缠绕型，调整芯模和小车的速度可以实现环向缠绕和螺旋缠绕。轨道式缠绕机适合于生产大型制品。

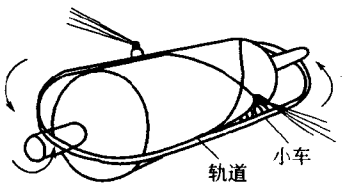


图 13-25　轨道式缠绕机

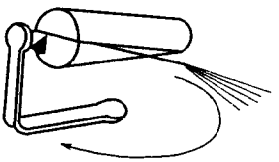


图 13-26　行星式缠绕机

⑤ 行星式缠绕机（见图 13-26）　芯轴与水平面倾斜成 α 角（即缠绕角）。缠绕成型时，芯模做自转和公转两个运动，绕丝嘴固定不动。调整芯模自转和公转速度可以完成平面缠绕、环向缠绕和螺旋缠绕。芯模公转是主运动，自转为进给运动。这种缠绕机适合于生产小型制品。

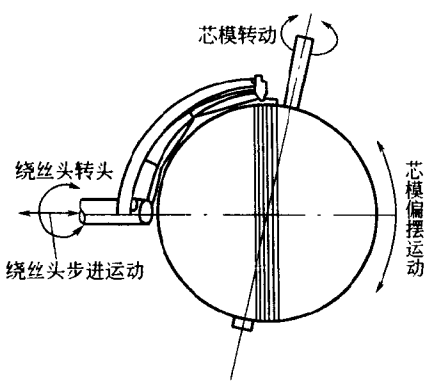


图 13-27　球形缠绕机

⑥ 球形缠绕机（见图 13-27）　球形缠绕机有 4 个运动轴，球形缠绕机的绕丝嘴转动，芯模旋转和芯模偏摆，基本上和摇臂式缠绕机相同，第四个轴运动是利用绕丝嘴步进实现纱片缠绕，减少极孔外纤维堆积，提高容器壁厚的均匀性。芯模和绕丝嘴转动，使纤维布满球体表面。芯模轴偏转

运动，可以改变缠绕极孔尺寸和调节缠绕角，满足制品受力要求。

⑦ 电缆式纵环向缠绕机（见图 13-28） 纵环向电缆式缠绕机适用于生产无封头的筒形容器和各种管道。装有纵向纱团的转环 2 与芯模同步旋转，并可沿芯模轴向往复运动，完成纵向纱铺放，环向纱 8 装在转环 2 两边的小车 4 上，当芯模转动，小车沿芯模轴向做往复运动时，完成环向纱缠绕。根据管道受力状况，可任意调整纵环向纱数量比例。

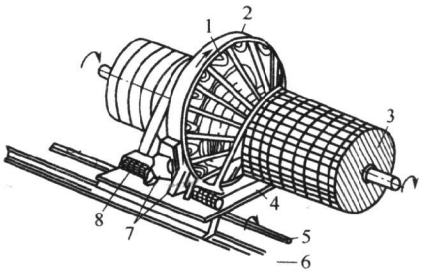


图 13-28 电缆式缠绕机

1—纵向纱盘；2—转环；3—芯模；4—小车；5—小车丝杠；6—小车导轨；7—转环传动机构；8—环向缠绕纱团

⑧ 新型缠管机（见图 13-29） 新型缠管机与现行缠绕机的区别在于，它是靠管芯自转，并同时能沿管长方向做往复运动，完成缠绕过程。其特点是：

a. 绕丝嘴和胶槽固定不动，芯模做往复、旋转运动，设备结构简单；

b. 一台缠绕机上拥有多个绕丝嘴同时工作，缠绕效率高；

c. 一台缠绕机上拥有几个浸胶槽，可同时使用一种或几种树脂（不同配方树脂），使内层、结构层的外表层一次完成；

d. 一台缠绕机可同时生产 1 根或 2～3 根管子，生产率高；

e. 生产线上有两台缠绕机，轮流交替准备缠绕和固化，生产过程不中断。

缠绕机在垂直平面内相互平行地平面装置 3 根管芯，由装在小车上的电动机经机头齿轮箱带动芯模旋转，使缠绕机沿管芯轴

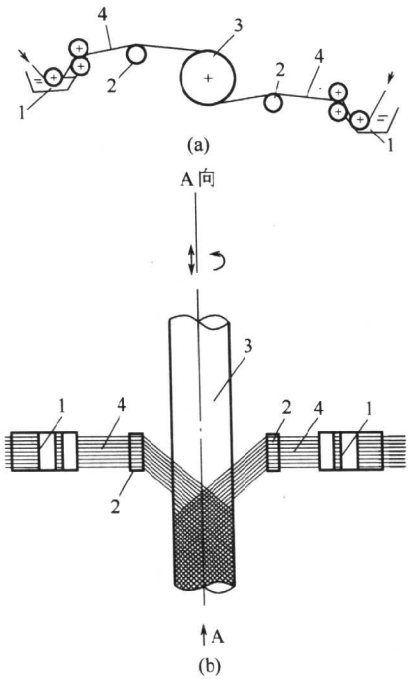


图 13-29　新型缠绕机

1—浸胶导纱装置；2—绕丝嘴；3—芯模；4—纱片

方向做往复运动，构成纤维纱在管芯上螺旋缠绕。这种缠绕机常用来生产 ϕ25～ϕ500mm 的各种玻璃钢管，生产 ϕ25～ϕ100mm 管时，每次可生产三根，生产 ϕ125～ϕ250mm 管时，每次可生产两根管，生产 ϕ300～ϕ500mm 管时，每次生产一根。使用 1200tex 玻璃纤维纱时，分梳排纱密度为 3mm/根，缠绕角为 35.24°～54°（螺旋缠绕）。

这种新型缠绕机的优点是，绕丝嘴固定，为工人处理断头、毛丝以及看管带来很大方便；多路进纱可实现大容量进丝缠绕，缠绕速度快，布丝均匀，有利于提高产品质量和产量。

（2）缠绕机控制系统　缠绕机按控制方法可分为机械式缠绕机、数字程序控制缠绕机和微机控制缠绕机三种。

① 机械控制缠绕机　型式很多，而以卧式缠绕机应用最广。机械控制缠绕机的芯模被夹持在主轴上作自转运动，绕丝嘴安装在小车上，沿芯模轴线往复运动，通过调整芯模转速和绕丝嘴的运动速度（即速比）便可以实现各种线型缠绕，而速比的改变则是通过机头齿轮箱的挂轮，调节芯模主轴和小车间的机械运动来实现。

机械控制缠绕机的优点：a. 结构简单，制造成本低；b. 运行可靠，操作容易，维修方便；c. 最适用于大批量管、筒形民用产品生产，经济实用，有着广阔的发展前途，即使是发达国家，目前仍然广泛地应用这种缠绕机。

缺点：a. 速比变化时，调整齿轮和链条较麻烦，变化产品生产时，需要准备的时间过长；b. 非线性缠绕精度不高，不能用于精度要求高的航天、航空制品生产。

② 数字控制缠绕机　数字控制缠绕机是以电脉冲式的数字量作为控制信号，实现对芯模进角的位移量和绕丝嘴的线位移量相互关系的控制，改变分频比便可以改变小车相对于主轴的速比，从而改变缠绕角。除芯模的小车运动外，还增加了绕丝嘴的伸臂和翻转运动，可以实现非线性缠绕，克服了机械缠绕机惯性大和精度低的缺点，但数控系统没有编程运算功能，改变线型时，需要停机调整，准备工作量较大，因而不能满足更加复杂制品的缠绕要求。

③ 微机控制缠绕机　在微机控制缠绕机中，缠绕机的系统程序属于容易改换的计算机软件，因此，大大增加了缠绕机的灵活性和适应性，生产这种缠绕机的有美国安德逊公司（Anderson），德国的拜尔公司（Bear）和我国武汉工业大学、哈尔滨工大等。

微机控制缠绕机除价格较贵外，优点很多：

a. 增加了缠绕机的运动坐标数。机械式缠绕机只有两个基本运动，即芯模转动和小车移动。而微机控制缠绕机则增加了绕丝嘴横向运动（垂直芯模轴线），绕丝嘴自身旋转，绕丝嘴垂直于小车移动平面运动，有三个运动坐标。

b. 增加计算机硬件和软件，扩大了缠绕机控制功能。一般微机控制缠绕机可以存储 100 个不同的缠绕程序。

c. 缠绕精度高。传动机构选用精密机械，保证系统有较高

的定位精度和重复定位精度，因而提高了缠绕精度和制品的重现性。微机控制缠绕机的芯模转动精度可以达到±0.0002转，小车和绕丝嘴伸臂位移精度，可达到±0.25mm。

d. 自动化程度高，使用方便。微机控制缠绕机适合于精度要求高（质量、尺寸）的航空、航天制品的生产，机械控制缠绕机则适用于民用管、罐产品的生产，从目前的发展情况分析，机械控制缠绕机和微机控制缠绕机都将会长期发展和应用，而数控缠绕机已被淘汰。

(3) 缠绕机辅助装置　缠绕机的辅助装置有芯模、纱架、张力器、浸胶槽和绕丝嘴等。

① 纱架　缠绕机的纱架分随动式和固定式两种：随动式纱架是安装在缠绕机绕丝嘴小车上，随小车同步运动，纱架到浸胶槽的距离小，不易出现松线、打结现象，但纱架上纱团容量少；固定式纱架是安装在缠绕机的一侧或上方，纱架上纱团容量大。但因纱团距绕丝嘴小车较远，容易出现松线问题。图 13-30 和图 13-31 分别为端头引出型纱架和侧向引出型纱架示意图。

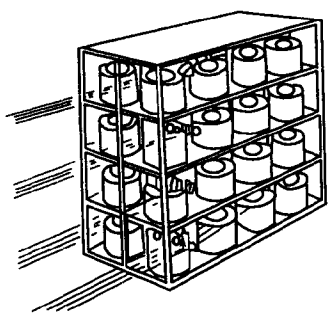


图 13-30　端头引出型书架式纱架

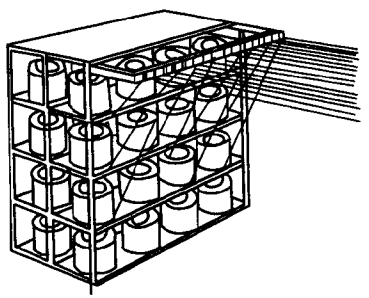


图 13-31　侧向引出型书架式纱架

② 张力器　张力器亦称收线装置，为了控制张力，需要设收线装置（见图 13-32），防止螺旋缠绕返程时发生松线现象。

③ 浸胶槽　根据对纤维表面涂胶方式不同，浸胶槽分为沉

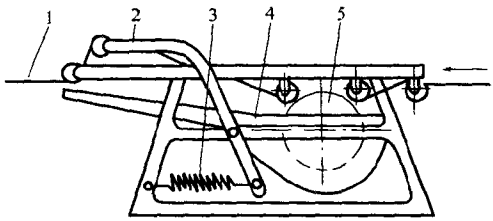


图 13-32　张力器

1—纤维；2—收线曲臂；3—弹簧；4—胶槽；5—胶辊

浸式（图 13-18）和胶辊接触式（图 13-19），滴胶式加压或真空浸胶等。

④ 绕丝嘴　亦称导丝头，是缠绕机小车上的主要部件，其示意图如图 13-33，绕丝嘴应能前进后退，要求能适合不同缠绕方式及不同制品形状和直径的缠绕要求。

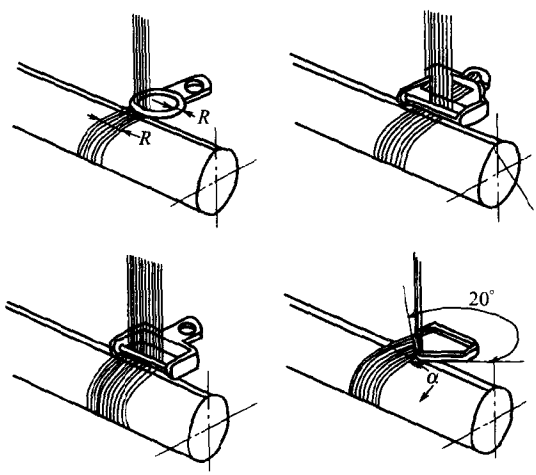


图 13-33　绕丝嘴示意图

13.3　拉挤成型工艺

拉挤成型工艺是将浸渍树脂胶液的连续玻璃纤维束、带或布

而且横向强度不高。

拉挤成型工艺过程是由送纱、浸胶、预成型、固化定型、牵引、切断等工序组成。典型的拉挤工艺流程如图 13-34 所示。无捻粗纱从纱架 1 引出后，经过排纱器 2 进入浸胶槽 3 浸透树脂胶液，然后进入预成型模 4，将多余树脂和气泡排出，再进入成型固化模 5 凝胶、固化。固化后的制品由牵引机 6 连续不断地从模具中拔出，最后由切断机 7 定长切断。在成型过程中，每道工序都可以有不同方法：如送纱工序，可以增加连续纤维毡，环向缠绕纱或用三向织物以提高制品横向强度；牵引工序可以是履带式牵引机，也可以用机械手；固化方式可以是模内固化，也可以用加热炉固化；加热方式可以是高频电加热，也可以用熔融金属（低熔点金属）等。

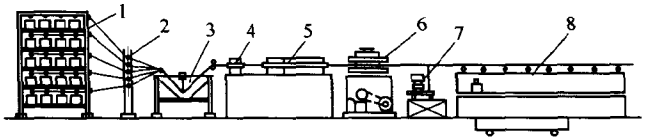


图 13-34　拉挤成型工艺流程

1—纱架；2—排纱器；3—胶槽；4—预成型模；5—成型固化模；6—牵引装置；7—切割装置；8—制品托架

拉挤成型工艺的模具很重要，一般用钢模镀铬，模具表面要求光洁、耐磨，借以减少拉挤成型时的摩擦阻力和提高模具的使用寿命。模具的长度，是根据成型过程中的牵引速度和树脂凝胶固化度决定。预成型模为冷模，用自来水冷却。纤维浸胶时间，一般控制在 15～20s 为宜。纤维在进入胶槽时要有一定张力，使浸胶后的纤维不松散。牵引力的大小，视制品的断面尺寸和几何形状而定，一般初始起动牵引力大于正常运转时的牵引力。

13.3.2　拉挤成型用原材料

（1）树脂基体　选择拉挤工艺用的树脂，除满足产品使用要

求外，从工艺角度考虑，还应满足以下要求：

① 树脂黏度要低，固化过程无挥发物，一般黏度应低于2Pa·s，最好是无溶剂型树脂，或反应型溶剂树脂，使用过程中易浸透纤维，易消除气泡；

② 适用期要长，配制好的胶液在室温下的适用期应在 8h 以上；

③ 固化收缩小，与填料相容性好，一般要保证固化收缩率在 4% 以内。

拉挤工艺用的环氧树脂，主要是室温固化型双酚 A 环氧与环氧氯丙烷的混合物，黏度在 0.4Pa·s 以上，固化剂选用二酸酐或芳香族胺类固化剂。

(2) 增强材料　拉挤工艺用的增强材料，主要是玻璃纤维及其制品，如无捻粗纱，连续纤维毡等。为了满足制品的特殊性能要求，可以选用芳纶纤维、碳纤维及金属纤维等。高性能纤维可以单独使用，也可以和玻璃纤维混合使用。不论是哪种纤维，用于拉挤工艺时，其表面都必须经过处理，使之与树脂基体能很好的粘接。

拉挤工艺对玻璃纤维无捻粗纱的性能要求：

① 表面进行偶联剂处理，与选用的树脂相匹配，如热固性聚酯用硅烷型，热塑性树脂则选用碳酸酯型偶联剂，树脂易浸透；

② 纤维本身强度高，不易产生静电；

③ 集束性好，生产过程中无松紧不均现象，不影响制品强度。

为了提高制品的横向强度，除选用无捻粗纱外，还需要连续纤维原丝毡加强。还可以选用针织单向纤维与短切纤维复合毡和三向针织物，也有采用拉挤加环向缠绕来增强制品的横向强度。

三向针织物是制造高性能复合材料拉挤型材的理想材料，它可

以克服拉挤制品横向和层间剪切强度低、沿纵向断面易开裂等缺陷。

(3) 辅助材料　拉挤工艺用的辅助材料如下。

① 脱模剂　拉挤工艺的模具，在连续生产过程中是闭合的，不可能涂脱模剂，为了使制品顺利从模具中脱出，必须使用内脱模剂。

环氧树脂拉挤成型工艺用内脱模剂对于拉挤成型工艺的实现是非常重要的。国内哈尔滨玻璃钢研究所研制的 HBT-6、HB-7，是分别运用于酸酐/环氧和胺/环氧树脂体系有效的内脱模剂，其用量一般为 2% 以内。其性能与美国 Axel-1846，Axel-1850，Axel-1854 等相当。

② 填料　环氧拉挤工艺制品常用填料有石英粉、高岭土等，但是环氧树脂收缩率非常小，因此一般不用。

13.3.3　拉挤成型模具

模具是拉挤成型技术中的重要工具，一般由预成型模和成型模两部分组成。

(1) 预成型模具　在拉挤成型过程中，增强材料浸渍树脂后(或被浸渍的同时)，在进入成型模具前，必须经过由一组导纱元件组成的预成型模具，预成型模的作用是将浸胶后的增强材料，按照型材断面配置形式，逐步形成近似成型模腔形状和尺寸的预成型体，然后进入成型模，这样可以保证制品断面含纱量均匀。

要求预成型模中的导纱元件能导纱，能导毡或能导纱同时又能导毡。导纱元件的结构形式可根据拉挤产品断面形状进行设计。板状结构导纱元件如图 13-35 所示。

导纱元件需用耐磨、光滑材料制造，导纱或导毡孔应有倒角，其尺寸应略大于纱和毡的尺寸。

(2) 成型模具设计基本要求

① 成型模具模截面面积与产品横截面面积之比一般应大于或等于 10。其目的一是保证模具有足够的强度和刚度；二是加

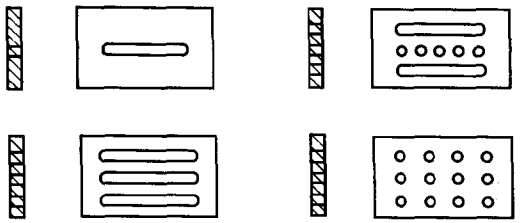


图 13-35　板状结构导纱元件

热后热量分布均匀和稳定。

② 拉挤模具长度与树脂固化速度、模具加热条件及拉挤成型速度有关。最主要的是保证制品拉出时达到脱模固化程度。根据经验，一般模具长度在 500～1500mm 范围。

③ 模腔表面要求光洁，耐磨，硬度大于 HRC50，模腔进出口两端有倒角，圆角半径在 1.5～6mm 范围。

④ 模腔尺寸应比制品尺寸大 1.5%～3.5%。

(3) 模具材料　应能满足以下要求：强度高，热处理变形小，加工性能好，易抛光，耐磨、耐热及耐热腐蚀等。完全都能满足这些要求的材料为数不多，价格昂贵。设计模具时应按其主要要求考虑。国产模具材料见表 13-8。

(4) 槽形型材成型模具　槽形拉挤型材的增强材料配置形式一般用毡、纱、毡形式，其模具组合形式如图 13-36 所示。

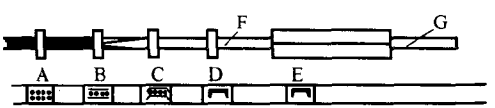


图 13-36　槽形拉挤型材模具示意图

A—导纱板；B—导纱导毡板；C—导纱导毡板；D—预成型板；E—成型模具；F—预成型体；G—型材（槽钢形）

13.3.4　拉挤成型工艺的发展及其应用

拉挤成型技术始于 20 世纪 50 年代，首先在美国专利注册，

60年代得到应用，70年代得到发展，80年代发展速度达最快。美国20世纪80年代的增长率为20%左右，居各种成型方法之首，近年的增长率仍保持在10%以上，受到各国同行们的重视，各种拉挤成型机不断涌现，如立式、卧式、弯曲型材式、反应注射式、加轻质填料式等，目前用拉挤法生产的产品规模有细到1mm的线材，粗到70mm的棒材，大到800mm×280mm空腹型材，生产时的牵引速度达6m/min，最大牵引力达40t。

拉挤工艺的发展趋势可以概括为：

① 断面几何形状趋于复杂；

② 断面尺寸朝着特大和特小方向发展；

③ 拉挤速度和生产效率日趋提高，如线速度＞6m，一机同时拉数根型材等；

④ 发展高性能复合材料拉挤型材；

⑤ 开发热塑性复合材料型材。

拉挤成型产品的开发应用，在国内外都受到行业同仁的关注，已开发应用的产品有近百种，应用领域十分广阔，已广泛用于多个领域。

(1) 电工领域　已开发应用的产品有电缆保护槽、盖，电机槽楔块，绝缘棒，电工梯，电缆支架，高压线路工具，天线、电线杆、横担、电缆地下保护管，变压器零件，光缆增强芯材，变电所结构，电缆分线架，熔断丝管，线路维修车吊架等。

(2) 防腐工程　拉挤产品是结构形状和材料特性的合理结合，在化工防腐工程领域更能发挥其特长，已开发的产品有：防腐结构型材、管网支撑结构、格栅地板、栏杆、油井抽油杆、井下压力管道、梯子、堰板和溢流闸、排雾器叶片、化学器贮罐的内外支撑、进料槽、排气管、废水处理设备等。

(3) 建筑工业　主要用于轻型结构，高层楼层的上层结构，活动房结构，移动式工作台，门窗型材，混凝土增强筋（代替钢

筋），帐篷支架，发电站的烟气洗涤和粉尘收集系统，房屋吊顶结构，檐槽，电脑，试验室。

（4）交通领域　主要产品有高速公路护栏板、支柱，过街人行桥，公路桥，汽车货架，车内扶手，冷藏车车厢板，行李架，保险杠，架空单轨，汽车簧片，叉口路障，刹车片，电力火车轨道护板等。

（5）运动娱乐领域　主要产品有弓箭、高尔夫球杆、滑雪板、滑雪杖、曲棍球棒、木琴部件、机动雪橇滑轨加固件、单杠和双杠、活动游泳池底板，高低栏架，船艇桨柄，钓鱼竿，撑竿，横杆等。

（6）其他方面的应用　其他方面待开发的产品很多，是一个广阔的领域，已应用的产品有太阳能收集器支架，测量标杆，塔尺，雨伞柄，拖把，箬帚把，工具柄（锤柄、铲柄），梯子以及航空航天飞行器中的高性能绝缘杆件，风机叶片，路灯柱等。

13.3.5　环氧树脂的 RIM 拉挤工艺

尽管有许多制造方法可用于复合材料的制造，拉挤工艺近年却引起人们极大注意。在这一领域的发展中不仅包括多种多样的基体材料，而且也包括新型的增强材料和制造形式。RIM 拉挤工艺被认为是在这种领域中一种特殊类型的拉挤工艺，它具有拉挤工艺的所有特点，而且消除了某些不利之处。

RIM 拉挤工艺即反应注射成型拉挤工艺，与其他拉挤工艺的机理基本相同。RIM 拉挤工艺的独特之处是将树脂直接导入增强材料中，这一点不像通常的拉挤工艺，增强材料在入模之前首先需要经过树脂槽浸渍。它是将增强材料拉过一个预成型模，该模是直接装在反应注射模塑（RIM）混合头的下面。在预成型模内，增强材料被浸渍，然后进入加热的成型模内固化成型。

作为一种典型的RIM系统，聚合物母料分成两部分，每个部分自身是不会发生反应的，这些组分通过注射压力混合后成为可发生化学反应的树脂体系。这种RIM拉挤工艺在拉挤速度下，生产环氧复合材料是可行的。

第 14 章　环氧树脂泡沫塑料及齿科材料

14.1　环氧树脂泡沫塑料

环氧树脂可以制成泡沫塑料。与其他泡沫塑料相比它有很多优点：比一般的聚氨酯泡沫塑料更耐热，不需要像酚醛泡沫塑料那样在低温贮藏、高温固化；比有机硅泡沫塑料价廉而不需要长时间固化，就地发泡而熟化时毋需外热，粘接力强，化学上惰性并能自熄等。

硬质环氧树脂泡沫塑料具有卓越的强度、尺寸稳定性、耐热性良、吸水率低，尤其是用中空微球作填料制成的高密度复合泡沫材料密度为 0.53～0.67g/cm^3、压缩强度可达到 120MPa。

14.1.1　成型方法

环氧树脂泡沫塑料主要成型方法有物理发泡、化学发泡和中空微球填充体等 3 种。前两种发泡方法适于制备密度小于 0.064g/cm^3 的低密度的泡沫塑料和密度在 0.064～0.32g/cm^3 的中密度泡沫塑料，中空微球填充的泡沫塑料为大于 0.32g/cm^3 的高密度泡沫塑料。主要原料如下。

① 环氧树脂　以双酚 A 型低分子量环氧树脂为主（例如，E-51、E-44），有时也用 E-12 固体树脂的粉末。

② 固化剂　常用固化剂见表 14-1。

③ 发泡剂　多采用沸点在 50～150℃之间的多元胺、氨基甲酸酯，分解温度低于 150℃的偶氮化合物、酰肼、叠氮化合物和氢硼化物等。过去发泡剂重点放到氟氯甲烷发泡剂上，采用这种发泡剂发泡制备的环氧泡沫绝热效率高于或等于聚氨酯泡沫塑

表 14-1 环氧泡沫塑料常用固化剂

脂肪族伯胺	二亚乙基三胺、三亚乙基四胺、四亚乙基五胺、二甲胺基丙胺、二乙胺基丙胺、胺基乙基乙醇胺
脂环族多元胺	蓋烷二胺，N-氨基乙基哌嗪
芳香族多元胺	间苯二胺、4,4′-二氨基二苯砜，4,4′-二氨基二苯基甲烷，苯胺-甲醛树脂
叔胺	2,4,6-三(二甲胺基甲基苯酚)，苄二甲胺
路易氏酸	三氟化硼醚酯，三氟化硼-乙胺络合物
酸酐	邻苯二甲酸酐、马来酸酐、均苯四甲酸酐

料。由于环氧泡沫泡孔难以渗透，这种发泡剂能在泡孔中保留较长时间。氟氯甲烷对臭氧层有破坏作用，逐渐被限制使用，替代品是值得研究的课题。

④ 表面活性剂 环氧泡沫塑料所用表面活性剂与酚醛和聚氨酯泡沫塑料相同，如吐温 80 等。

⑤ 触变剂 触变剂对环氧泡沫塑料泡孔结构的生成有一定影响，根据所制备泡沫塑料类型、树脂和固化剂的选择而定。泡沫制备过程中使用触变剂，操作自由度大。常用的触变剂有颜料、石棉、硅藻土、云母、硅胶、膨润土、有机配合物、金属皂粉和固体植物油等。

(1) 化学发泡法 其树脂配方分别见表 14-2 和表 14-3。

表 14-2 低密度泡沫体的典型配方

编 号	化 合 物 名 称	组分/质量份
配方 1	双酚-A 双缩水甘油醚(相对分子质量 950)	100
	间苯二胺	10
	发泡剂(Celogen)	10
	氧化苯乙烯	5
	Pluronic L-68(表面活性剂)	0.1
配方 2	液态环氧化酚醛树脂	100
	氯苯二胺	80
	甲苯二异氰酸酯	60
	三乙醇胺	10

续表

编　号	化合物名称	组分/质量份
配方 2	表面活性剂(Pluronic L-64)	0.15
	水	2.5
配方 3	双酚-A 双缩水甘油醚	100
	二乙基乙醇胺	3
	甲苯二异氰酸酯	50
	水	5
	表面活性剂(Pluronic L-64)	0.5
配方 4	双酚 A 双缩水甘油醚	80
	间苯二胺	28
	发泡剂(Celogen)	2
	Plyophen 5023	20
	表面活性剂(Pluronic L-64)	0.1

注：配方 1　在 120℃温度下放热量很大，制品拉伸强度可达 55.16kPa。

配方 2　通过添加水，可以改变泡沫体强度。

配方 3　配料-混合，就开始发泡，生成的泡沫体密度 32kg/m^3。

配方 4　在 100℃中发泡膨胀，泡沫体的泡孔结构良好。

表 14-3　中密度泡沫体配方

编　号	化合物名称	组分/质量份
配方 1	环氧树脂	100
	4,4′-氧代双苯磺酰肼(Celogen)	2.0
	聚氧化乙烯山梨糖醇酐甘油月桂酸酯	0.2
	甲苯	5.0
	二亚乙基三胺	6.0
配方 2	环氧树脂(相对分子质量 450)	100g
	甲苯	5g
	聚氧化乙烯山梨糖醇酐	适量
	甘油月桂酸酯(Tween 20)	2 滴
	二亚乙基三胺	6g

环氧泡沫塑料早期生产曾以偏硼酸三甲酯为发泡剂、二氨基二苯砜为固化剂、低分子量环氧树脂为基质组成。它是由 Shell 公司首先于 20 世纪 60 年代开发成功的。

配方（质量份）

E-51 环氧树脂	100	偏硼酸三甲酯（TMB）	30
二氨基二苯砜（DDS）	20		

在上述基本组分中可通过加入塑料助发泡剂苯磺酰肼、表面活性剂等进行工艺和性能上的调节。

将环氧树脂和除 TMB 之外的其他材料一起混合均匀，再加入 TMB 迅速搅拌，把混合物浇铸到模具中，物料会自动放热而发泡，环氧树脂随之固化，这种含硼环氧泡沫塑料具有耐高温性。例如，在上述配方中加入 15 质量份的铝粉作填料，制成的泡沫塑料的密度为 0.315～0.46g/cm^3，它在 260℃ 保持 30min 仍有 0.75～1.79MPa 的压缩强度，这种发泡体系由于性能好目前仍被采用。

（2）物理发泡法　如果要制取密度低的环氧泡沫塑料，通常用氟里昂作发泡剂。

物理发泡法通常采用喷射发泡，喷射物由环氧树脂和固化剂两种原料组成。例如改用氟里昂-11，用量为 6～22 质量份，固化剂用三氟化硼配合物，将两种原料用定量泵按一定比例送入喷枪，在喷枪中经过高速混合后喷射，喷射物涂在物体上当放热反应开始时即开始发泡，并在 1～2min 固化。

张治万研究了不同环氧树脂固化剂对压缩强度的影响见表 14-4，从而选择了改性间苯二胺作为固化剂（#590）。

表 14-4　各种固化剂浇铸件的压缩强度

性　能	#590	间苯二胺	2-甲基咪唑	MNA	顺丁烯二酸酐	70 酸酐
压缩强度/MPa	144.4	133.4	135.7	141.9	134.5	137.4

以下列配方进行配制（质量份）

E-51 环氧树脂	100	氟氯烃 F113	4
固化剂#590	22	DMP-30	2
苯磺酰肼	4	吐温-80	4 滴

操作　将环氧树脂、苯磺酰肼、F113、DMP-30、吐温 80 等按配方量放入容器内搅拌均匀后，加入固化剂#590，再充分搅拌均匀，倾入模具中，在室温 25～30℃放置 7～10h，制得泡孔均匀而细的泡沫体，密度为 0.32g/cm^3，压缩强度为 2.47MPa。

在配方基本相同情况下，采用加热固化可以缩短固化时间。固化条件为 60℃/30min、80℃/30min，开始发泡和固化；再在 100℃/30min、120℃/30min 后处理，也能制得泡孔均匀而细的泡沫体，密度为 0.3g/cm^3，压缩强度为 2.34MPa。

(3) 中空微球填充法　由于环氧泡沫采用的物理发泡剂氟氯烷烃将被禁用，化学反应发泡又难以控制，不像聚氨酯泡沫那样容易进行就地浇铸，因此中空微球填充法是目前使用和今后发展的方向。中空微球有二氧化硅、陶瓷、塑料 3 种，以强度、化学稳定性、耐热性等方面来考虑，以二氧化硅中空微球为最佳。SiO_2 中空微球体积很小，直接仅 5～200μm，比同类实心珠小 10 倍。容积密度一般在 0.18～0.38g/cm^3，球体表面和球体内部的气体均呈中性。用这样的中空微球作为环氧树脂的填料主要用于制备高密度泡沫塑料，制备方法见下例。

例如，将 100 质量份环氧树脂加热至 80℃，然后加入 25 质量份二氧化硅（或陶瓷，塑料）中空微球，混合 10min 后，加入 9 质量份苯胍（简称“促进剂 D”），并进行搅拌，把混合物倒入深盘中，并振动之。为了破坏积聚起来的气泡，可吹入 200℃左右的热空气。混合物在 30～40℃固化 2h。制得的泡沫塑料孔径均匀，密度低，在 60℃和 7MPa 压力下体积压缩率仅为 1.2%。

14.1.2　性能

几种典型环氧树脂泡沫塑料的性能见表 14-5～表 14-10。

从表 14-5～表 14-10 可见，环氧树脂泡沫塑料具有优异的物理机械性能、电绝缘性，尤其是用中空微球填充法所制得的高密

度泡沫塑料，其泡孔耐渗透性强、不吸水，又增添了隔音、隔热等性能，因此它是制备水下装置的理想材料，目前最佳的浮力材料。

表 14-5　低密度环氧树脂泡沫塑料性能

性　能	配方 1	配方 2(浇铸)	喷射配方
密度/(g/cm³)	0.04	0.025	0.034
热导率/[W/(m·K)]	0.195	0.19	0.194
热性能(48h)/℃	65	65	93
体积变化/%	3	3	1
质量变化/%	−0.3	−0.2	0.3~0.5
起始压缩强度/MPa	0.17	0.10	0.10
泡孔性能			
闭孔率/%	90	92	90
泡孔壁/%(体积)	2	2	3
开孔率/%	8	6	7
吸水性/%	0.1		0.3
发泡时间/min	3	3	2
最大膨胀时间/min	3.5	3	2.5
干燥时间/min	3.5	3	2.5
固化时间/min	20	20	30
使用温度/℃	97	97	99
热变形	无	无	无
燃烧性	自熄	不燃	专用

表 14-6　中密度环氧树脂泡沫塑料的性能

性　能	泡沫塑料密度/(g/cm³)			
	0.08	0.208	0.228	0.32
压缩强度/MPa	0.41	3.45		7.58
压缩弹性模量/MPa		7.58		
弯曲弹性模量/MPa	17.23		18.61	
弯曲强度/MPa	1.38			6.89
拉伸强度/MPa	0.34			3.45

表 14-7　高密度（复合）环氧树脂泡沫塑料的物理性能

填　料	25℃下黏度/Pa·s	线性收缩率/%	邵氏硬度(D)	密度(21℃)/(g/cm³)	拉伸强度/MPa	热导率/[W/(m·K)]
无	13.5～19.5	0.12	80～85	1.17	55.16	0.39
二氧化硅(325目)	43～48	0.08	80～85	1.57	37.92	0.92
酚醛树脂球	34～38.5	0.14	80～84	0.86	22.75	0.27
树脂球	45～48	0.17	80～85	1.01	27.92	0.60
玻璃球	44～47	0.25	80～85	0.95	28.96	0.66

表 14-8　高密度环氧树脂泡沫塑料的典型性能

项　目	密度/(g/cm³)			
	0.672	0.64	0.608	0.576
在标准海水中有效浮力/(N/cm²)	3520	3840	4160	4480
单轴压缩强度/MPa	92.39	75.84	70.33	66.19
拉伸强度/MPa	31.72	24.82		22.75
弯曲强度/MPa	41.37	42.06		26.20
剪切强度/MPa	30.34	28.27		26.20
弹性模量/MPa	4012.89	3709.51	2433.93	2123.66

表 14-9　高密度环氧树脂泡沫塑料的电性能

填　料	介电常数(25℃)		功率因数(25℃)		体积电阻率/Ω·cm			介电强度(25℃)/(kV/mm)
	1kHz	1MHz	1kHz	1MHz	25℃	65℃	100℃	
无	3.8	3.7	0.0035	0.015	8.7×10^{14}		5×10^{11}	15.7～19.7
二氧化硅(325目)	3.4	3.4	0.003	0.12	1.3×10^{14}	6.2×10^{13}		>13
酚醛树脂球	3.2	2.7	0.003	0.014	1.0×10^{14}	5.3×10^{13}		>13

表 14-10　各种泡沫塑料作为浮力的水下工作深度

材　料	硬质PU泡沫塑料	硬质PVC泡沫塑料	硬质交联PE泡沫塑料	高密度环氧树脂泡沫塑料
水下工作深度/m	100～150	1000	1500	6000

14.1.3 用途

环氧泡沫塑料发展很快，应用日趋广泛。环氧泡沫塑料不仅结构坚韧，而且绝缘性好，可作绝热、电绝缘材料；它相对密度小，适宜填塞机械零件的空隙和作夹心制品、防震包装材料、漂浮材料以及飞机的吸音材料等，也可作特殊浇铸制品。

(1) 漂浮材料　复合铸塑浮力舱，作为近海钻探提升器，半潜式运载器上用于支承钻具组的浮力舱，深海作业的停泊弹性浮标、旋转式浮标和管道式牵引浮标。

(2) 近海作业绝热材料　用环氧树脂和中空微球制造出复合铸塑绝热包带，用作水下输送管道的夹套材料。用它铺设在从油井口到钻探平台，可以有效地把灼热的原油与冰冷的海水相隔离，从而防止因石蜡冷却结晶而发生管道堵塞。

(3) 其他用途　环氧树脂泡沫塑料多用于电子和宇航工业，制备电子元器件，飞机导航用部件和在受力情况下用的阻燃、介电元件等。采用浇铸法可制备飞机用的大尺寸和结构复杂的制件。

14.2 环氧树脂齿科材料

丙烯酸环氧酯通过游离基引发聚合能迅速固化，特别是在紫外线照射下由光敏剂引发的聚合反应可在 1min 之内固化。运用这些特性来制造牙科材料已有数种产品在临床上应用，如补牙材料、防龋涂料。

14.2.1 可见光聚合型齿科修复材料

(1) 齿料用修复材料的变迁　牙齿被蛀蚀，医学上称为龋齿。当龋蚀部分去除后就形成窝洞，必须用材料去充填修复。经典的充填材料是银汞合金，虽然它很有效，但是有以下 3 个缺点：①价格较昂贵；②使用汞对牙科医生身体有影响；③银汞合金色泽深和牙齿不一致，用于前牙不美观。因此高分子材料取代银汞合金的工作早在 55 年前就开始，并形成了一系列产品。

树脂型补牙材料及其历史发展见表 14-11。

表 14-11 树脂型补牙材料品种及发展历史

年份	发明人或单位	材料名称	固化体系
1942	Knlzer G.M.B.H	丙烯酸树脂	过氧化物
1962	Bowen R.L	粉/液状丙烯酸复合树脂	过氧化苯甲酰
1968	Jhonson & Jhonson	糊状含无机填料丙烯酸复合树脂	芳香族叔胺
1972	Buonocore.M.G	紫外光聚合复合树脂	苯偶姻甲醚
1973	ICI.PLC	可见光聚合复合树脂	*d*-樟脑醌甲基丙烯酸二乙氨基酯

在临床中修复病人牙齿上的窝洞，必须在口腔中短时间内使修复材料固化。在感光性牙科修复材料发明之前，一直采用过氧化物和芳香族叔胺的氧化-还原体系使丙烯酸树脂固化。由于受到室温、窝洞大小和实际用料多少的影响，固化的完善程度很难控制，因此修复材料在窝洞中的保留时间和保留率难以保证。再加上材料是双组分的，配比的正确性和混炼的时间及效果也影响了这种修复材料的强度。紫外光聚合复合树脂是单组分的，固化也不受到温度的影响，只要辐照时间足够，性能是完全可保证的，再加上固化时间一般仅在 2min 之内，因此大大减轻了病人的痛苦。早期的紫外光固化材料是在长波紫外线下辐照固化，由于口腔膜极为娇嫩，为了使它不受到意外的伤害，目前改为可见光辐照聚合，并得到普遍的应用。

(2) 可见光聚合牙科修复材料的特性　这种材料的优点是十分明显的，概括有以下几点。

① 固化前使用时间长，医生可从容操作。

② 不需要混炼，避免了气泡混入而影响机械强度。

③ 本身黏度大，雕塑形态方便。

④ 采用可见光聚合安全、可靠、快速有效。

但是光聚合材料固有的局限性使它有以下的不足之处。

① 固化厚度有限度，不宜使用于窝洞深度超 5.5mm 的龋齿。

② 窝洞深而开口大的疮面修复后易产生裂纹，而引起过早脱落。这是由于材料底部聚合收缩率大造成的，现已用可见光聚合涂料作衬底而得到改进。

③ 光引发剂存在于固化物中，长期暴露在空间会变黄，影响美观。

可见光是由含卤素的灯源发出的，各种灯源其照度（lx）和色温度（K）均不同，对修复材料的表面固化时间影响也不同，如照度为 10000lx，色温度 3000K 的光源有较长的操作间，照度及色温度越高，材料的光稳定性越差。

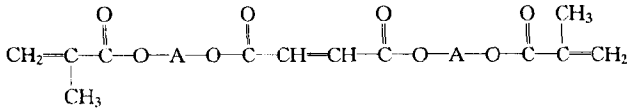
可见光聚合牙科用修复材料除了作为龋齿窝洞的修复之外，在覆盖四环素色斑牙的美容手术上也取得了良好的效果。

14.2.2 复合补牙材料

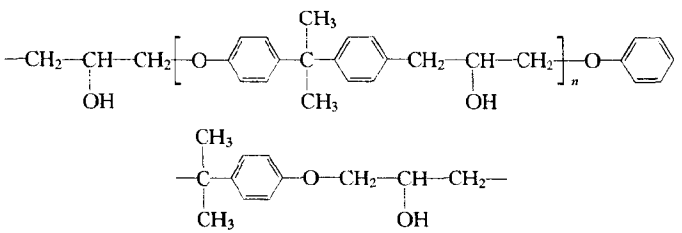
(1) 复合补牙材料的组成及性能

复合树脂主要由顺丁烯二酸酐改性的甲基丙烯酸环氧酯及二甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯组成。它们的结构如下：

顺丁烯二酸酐改性甲基丙烯酸环氧酯

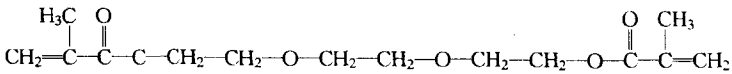


其中 A 为：



$n = 0.15 \sim 0.266$

二甲基丙烯酸二缩三乙二醇酯



其他组分还有经硅胺处理的GG-17玻璃粉、UV-327紫外线吸收剂和以过氧化苯甲酰-叔胺为非溶性氧化-还原引发体系。

为了便于医生操作和产品贮存，复合树脂配制成双组分形式，A组分为液剂，B组分为粉剂，取按体积比约3:7的液与粉，在聚乙烯板上，用非金属的调刀充分调和30～45s，调和可采用螺旋状由内向外的方式，调和时要缓慢均匀，避免产生气泡。

表14-12和表14-13列出了国内外几种树脂型补牙材料的性能比较。

从表14-12和表14-13可见，复合树脂补牙材料的性能比传统的其他材料性能好。国产的复合树脂补牙材料各项性能和国外材料基本上处于同一水平上。但是在树脂成型工艺性能和品种方面尚有一些差距。

表14-12　国内外补牙材料性能比较

补牙材料类别		操作时间	固化时间	直径拉伸强度/Pa	吸水量(1周)/(mg/cm²)	变色
国内产品	复合树脂	2min44s	4min34s	4428×10^4	0.26	轻微
	721型	4min9s	5min26s	2659×10^4	3.7	轻微
	741型	2min6s	6min49s	3594×10^4	1.2	轻微
	EB型	6min19s	8min9s	3778×10^4	0.8	轻微
国外样品	3mcoconcise（美国）	3min11s	4min1s	3488×10^4	0.5	轻微
	G-G Epolite 100（日本）	2min18s	3min45s	3538×10^4	0.7	轻微
美国牙科学会标准		大于1min30s	小于8min	大于3400×10^4	小于0.7	轻微

表 14-13 复合树脂和同类型材料性能的比较

材料种类	压缩强度/MPa	冲击强度/(Pa/mm)	硬度(HB)	热膨胀系数/[mm/(℃×10⁶)]	聚合收缩/%	吸水率/%
复合树脂	206	19.6×10^4	40	3.0	1.5	0.26
银汞合金	235	14.7×10^4	51	25.0	膨胀	
自凝塑胶	75.5		9	80.0	20	>3.5
硅黏固粉	94.1		38	8.1	6	>3
YY-922 型	137.2	9.8×10^4	20	46.8		0.8
741 型	120.6	31×10^4	23	22.0		0.89
丙烯酸环氧酯	176.5	12×10^4	40	35.0	14.3	0.47
牙齿	255			11.0		

(2) 复合环氧酯材料在临床上的应用　牙科治疗中银汞合金是用得较多的，治疗时必须用机械方法处理牙齿龋洞，因为银汞合金对牙齿无粘接力，仅靠在窝洞中的强行固位，银汞合金很容易从补牙部位脱落。临床医生由于接触汞，很容易患白细胞病症。有些医疗单位改用非金属类型的补牙材料，此类材料比较美观，但是由于性能的欠缺，不适合补后牙，仅局限于前牙三五类窝洞充填，而复合树脂补牙材料却能弥补银汞合金等材料的不足之处。

复合树脂充填牙齿窝洞的方法是：把调和好的补牙材料用塑料充填器迅速充入窝洞内，一般先将牙齿釉角釉壁充满，然后再将整个洞充填。充填应在 1min 内完成，充填后静等 3min，不可再搅动充填体，使聚合反应在口腔温度条件下自然完成。复合树脂完全聚合要 6～7min，聚合后取出隔离片，对需磨改的部位可用蘸水小圆石或金刚砂轮修磨，以恢复形态。复合树脂补牙材料充填 2 年后临床疗效见表 14-14。

按密合度、充填物形态、磨损、色泽、牙髓损害等 5 项标准复查补牙材料的临床疗效，结果见表 14-15。

表 14-14 复合树脂补牙材料充填 2 年后临床疗效

牙齿洞型	医治病人/例	成 功/%	尚 好/%	失 败/%
Ⅰ类	608	94.4	5.2	0.4
Ⅱ类	508	94.7	4.3	1.0
Ⅲ类	157	91.2	7.0	1.8
Ⅳ类	178	95.0	无	5.0
Ⅴ类	138	92.0	无	3.0
共计	1589			

表 14-15 复合树脂补牙材料充填 2 年后分类复查

复查指标	医治病人/例	成功/%	尚好/%	失败/%
密合度	1589	96.4	1.9	1.7
充填物形态	1589	99.5	0.2	0.3
磨损	1589	99.2	0.8	无
色泽	1589	90.2	9.8	无
牙髓损害	1589	96.0	4.0	无

用复合树脂充填病人牙齿Ⅱ类洞与银汞合金相对比，根据临床观察，从充填物形态看，银汞合金有折断现象，1 年时有 3%折断，9%较差，2 年后又有 4%折断，21%较差；复合树脂补牙材料无折断现象。从窝洞边缘密合度对照，银汞合金与洞壁间歇 10μm，边缘泄漏 1 天后为 93.8%，6 个月后为 61.1%（充填体有膨胀现象）；而复合树脂与洞壁间歇小于 5μm，边缘泄漏 1 个月后为 44.2%，6 个月后为 77.2%，1 年后有 3%密合度较差，2 年后 4%密合度较差。咬合磨损病例，银汞合金 2 年后大于 2%；复合树脂充填料低于牙合面洞缘，1 年后占 1.5%，2 年后占 4.0%。

国外丙烯酸酯类复合树脂补牙材料 Palahav-TD71 经 3 年临床试验，成功病例占 75.7%，尚好病例占 22.7%，其中牙髓坏死占 1.6%；国内环氧酯复合树脂补牙材料 617 型，3 年临床试验，成功病例占 85%左右，无牙髓坏死病例。以上两种补牙材料均能克服银汞合金和硅黏固粉、自凝塑胶的不足之处。

结 束 语

除迄今所述的环氧树脂外，引人注目的品种是在结构中含氟的环氧树脂。为使环氧树脂具有某种特殊功能，以前就了解了将卤素引入结构中的方法。典型的例子是为了具有阻燃性，以四溴双酚 A（TBBA）制成的环氧树脂，作为阻燃性的环氧树脂已广泛应用。如将卤素氟引入结构中，由于可能具有各种功能，已超越了双酚 A 型环氧树脂的范围，目前正在进行广泛的研究。

环氧树脂是支撑尖端工业发展的重要材料，目前它已成为不可缺少的材料之一。今后在对高性能环氧树脂的研究开发方面，可以从欧美、日本的发展概况和技术进展得到许多借鉴的地方。特别是环氧树脂的应用技术，即配方一体化技术。所谓配方一体化技术，主要包括三个方面：配方技术、配方材料的加工工艺技术以及与产品配套的应用技术。由于各种配套应用技术的开发（包括各种配套的设施和设备），提高了产品的应用效果，同时也使环氧树脂应用领域不断拓宽，不断延伸，体现了环氧树脂的生命力所在。